This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3433 06275209 6

OPAA
Annales

SCIENCE DEPT.
Annales
PAA
642

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1889.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, PASTEUR, FRIEDEL,
BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME XVII.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1889

THE ASTOR LIBRARY

29470.

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

NOTE SUR LA VITESSE D'ATTAQUE DU MARBRE ET DU SPATH D'ISLANDE PAR QUELQUES ACIDES;

PAR M. G. CESARO.

M. Boguski, dans un article publié en 1876 (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, neunter Jahrgang, p. 1646), a rendu compte de ses expériences sur la vitesse d'attaque du marbre par l'acide chlorhydrique; il a trouvé que cette vitesse est proportionnelle à la concentration de l'acide, et que le coefficient de proportionnalité est $k = 0{,}0245$ (1). La valeur de k obtenue par M. Boguski a été trouvée en adoptant dans les expériences un volume de 500^{cc} pour le liquide acide; la surface d'attaque était aussi la même dans toutes les expériences; le marbre était taillé sous forme de parallélépipèdes ayant 65^{cq} de surface totale, et l'acide réagissait simultanément sur toutes les faces du parallélépipède.

M. Spring a repris récemment les expériences de M. Boguski, et, par une méthode susceptible de beaucoup plus de précision (2), est arrivé à des résultats

(1) Il est mis, par erreur, dans le texte : 0,0444 (p. 1652).

(2) M. Boguski plongeait le marbre dans un acide de concentration connue; après un certain nombre de minutes, il le retirait et constatait la diminution de poids. M. Spring déduit la vitesse d'attaque du nombre de secondes qu'emploient à se dégager 25^{cc} de CO^2.

qu'il a communiqués à l'Académie de Belgique dans deux Notes : *De l'influence de la température sur la vitesse de réaction des acides minéraux avec le carbonate de calcium* (3e série, t. XIII, n° 3; 1887) : *Sur la vitesse de réaction du spath d'Islande avec quelques acides* (3e série, t. XIV, n° 12; 1887).

Le but de mon article est de comparer entre eux les résultats obtenus par les deux expérimentateurs et de donner la raison de la différence entre les valeurs de k obtenues par eux.

La formule adoptée par M. Boguski pour calculer k donne une valeur qui n'est constante que pour ses expériences ; elle ne peut être comparée à la valeur de k obtenue par un autre expérimentateur employant un volume de liquide ou une surface d'attaque différant de ceux qui ont été employés par M. Boguski. Nous allons chercher une valeur plus générale de k, en supposant que le liquide acide ait un volume quelconque et que la surface d'attaque, aussi quelconque, reste la même pendant l'expérience.

Nous appellerons *concentration d'une solution acide* le « nombre de grammes d'acide contenus dans 1^{cc} de liquide ». En désignant par y la concentration, par d le poids en grammes de 1^{cc} de solution et par r le poids d'acide contenu dans 100^{gr} de liquide, on a évidemment

$$y = \frac{rd}{100} \quad (1).$$

---

(1) M. Boguski adopte la définition $y = \frac{rd}{100\,p}$, p étant le poids moléculaire de l'acide. Dans ce cas, la concentration serait le « nombre de molécules d'acide contenues dans 1^{cc} de liquide »; mais, si l'on adopte cette définition, qui pourrait être dans certains cas bien avantageuse (*voir* p. 22 de notre article), l'équation (3) établie par M. Boguski p. 1648 est fautive, car le premier membre est un poids et le

Recherche de la valeur de k, lorsque la surface d'attaque reste la même pendant l'expérience.

Soient

V le volume du liquide acide, exprimé en centimètres cubes;

S la surface d'attaque, supposée constante pendant la réaction, exprimée en centimètres carrés;

P le poids moléculaire du gaz qui se dégage pendant la réaction;

p le poids moléculaire de l'acide;

t le temps qui s'est écoulé à partir du commencement de la réaction, exprimé en minutes;

x le poids du gaz, dégagé au temps t par 1^{cq} de surface, exprimé en grammes;

n le nombre de molécules d'acide nécessaires pour dégager 1^{mol} de gaz;

y la concentration de la liqueur acide, au temps t;

y_0 la concentration initiale;

v la vitesse de dégagement au temps t, c'est-à-dire le nombre de grammes de gaz que dégagerait au temps t, pendant une minute, 1^{cq} de surface si, au moment considéré, le dégagement devenait uniforme.

Nous admettons que la vitesse au temps t est proportionnelle à la concentration y de la liqueur acide à ce moment

$$v = ky.$$

Il s'agit de calculer le coefficient k en fonction des concentrations initiale et finale et de vérifier, en remplaçant dans la formule obtenue y par les valeurs données par

---

second, un nombre de molécules; elle devrait être remplacée par

$$d(H^2) = -2\,dy.$$

Pour que les calculs de M. Boguski subsistent, il faut adopter la définition

$$y = \frac{rd}{100}.$$

l'expérience, si en effet k peut être supposé constant.

Comme, pendant le temps dt, 1^{cq} de surface dégage dx grammes de gaz pendant une minute, il dégagera $\frac{dx}{dt}$ grammes : l'équation ci-dessus peut donc s'écrire

$$dx = k y\, dt. \tag{1}$$

Cherchons la variation de la concentration pendant le temps dt. Pendant ce temps, la surface attaquée a dégagé $S\,dx$ grammes ou $\frac{S\,dx}{P}$ molécules de gaz; donc il s'est consommé $\frac{n\,S\,dx}{P}$ molécules ou $\frac{n\,S\,dx\,p}{P}$ grammes d'acide. Au temps t, il y avait dans le liquide total Vy grammes d'acide; au temps $t + dt$, il y en aura donc

$$Vy - \frac{n\,S\,p\,dx}{P}.$$

1^{cc} de liquide, au temps $t + dt$, contiendra donc

$$y - \frac{n\,S\,p\,dx}{PV} \text{ grammes d'acide;}$$

ainsi la variation de y pendant le temps dt sera

$$dy = -\frac{n\,S\,p\,dx}{PV}. \tag{2}$$

Éliminons dx entre (1) et (2) et posons, pour simplifier l'écriture,

$$\frac{n\,S\,p\,k}{PV} = m,$$

il vient

$$\frac{dy}{y} = -m\,dt.$$

L'intégration donne

$$(ly)_{y_0}^{y} = (-mt_0^t), \qquad \text{ou} \qquad l\,\frac{y_0}{y} = mt. \tag{2'}$$

On tire de là

$$m = \frac{1}{t}\, l\,\frac{y_0}{y},$$

puis

$$k = \frac{PV}{nSp}\,\frac{1}{t}\,l\,\frac{y_0}{y};$$

ou, si M est le module,

$$(3) \qquad k = \frac{PV}{nSpM}\,\frac{1}{t}\log\frac{y_0}{y}$$

Telle est la formule générale que l'on peut appliquer à toute réaction dans laquelle il se dégage un gaz par l'action d'un liquide sur un solide, la surface de ce dernier restant constante pendant la réaction.

Application de la formule aux expériences de M. Boguski.

Il faut faire dans la formule (3)

$$P = 44, \quad n = 2, \quad p = 36,5, \quad V = 500, \quad S = 65;$$

en outre, la moyenne de cinquante-trois expériences a donné à M. Boguski

$$\frac{1}{t}\log\frac{y_0}{y} = 0,01765.$$

Après remplacement, on trouve

$$k = 0,18843.$$

Application de la formule aux expériences de M. Spring, à 15°, sur la réaction du marbre et de l'acide chlorhydrique.

La formule (3) peut s'écrire $k = \frac{60.44.V}{73\,SM}\,\frac{1}{t}\log\frac{y_0}{y}$, t représentant des secondes (1). M. Spring emploie 1^{vol} d'acide,

(1) J'ai, pour plus de facilité, multiplié la valeur de k par 60; on peut ainsi y remplacer t par le nombre de secondes employées au dégagement de 25^{cc} de CO^2; mais il est bien entendu que k représente toujours « le rapport entre le nombre de grammes de CO^2, dégagés pendant *une minute* par 1^{cq} de surface attaquée par un liquide acide de concentration constante, et le nombre de grammes d'acide contenus dans 1^{cc} de ce liquide ».

de concentration initiale 0,05, capable de dégager, après épuisement complet, 500^{cc} de CO^2 à 0°. On trouve (*voir*, page 20, la formule générale) que le volume à employer est $V = 32,704$. La surface d'attaque est $S = 3,04$ et, par conséquent,

$$(3') \qquad k = 895,8267 \frac{1}{t} \log \frac{y_0}{y}.$$

Dans chaque phase de l'expérience, il se dégage 25^{cc} de CO^2 à 15°, correspondant à la consommation de $0^{gr},07750166$ (1) d'acide chlorhydrique et par centimètre cube de liquide de $\delta = 0^{gr},0023698$. La concentration, au commencement de la deuxième phase, sera $y_1 = y_0 - \delta$; au commencement de la troisième, $y_2 = y_0 - 2\delta$, et ainsi de suite. On pourra donc calculer les concentrations successives, puis, à l'aide de la formule (3'), les valeurs de k qui correspondent aux différentes phases. En voici le Tableau :

Volumes de CO^2.	Concentrations.	t en secondes.	Valeurs de k à 15°.	Variation de k en $\frac{1}{10000}$.
0.....	0,0500000			
		111	0,1702	
25.....	0,0476302			345
		97	0,2047	
50.....	0,0452604			35
		104	0,2012	
75.....	0,0428906			17
		109	0,2029	
100.....	0,0405208			8
		116	0,2021	
125.....	0,0381510			7
		123	0,2028	
150.....	0,0357812			39
		129	0,2067	
175.....	0,0334114			22
		137	0,2089	
200.....	0,0310416			27
		146	0,2116	
225.....	0,0286718			35
		156	0,2151	
250.....	0,0263020			62
		166	0,2213	
275.....	0,0239322			66
		178	0,2279	
300.....	0,0215624			9
		198	0,2288	
325.....	0,0191926			29
		227	0,2259	
350.....	0,0168228			30
		265	0,2229	
375.....	0,0144530			59
		321	0,2170	
400.....	0,0120832			

(1) Dans tous les calculs, nous adoptons les données suivantes :

Poids de 1^{lit} d'hydrogène..... $0^{gr},0896$

Coefficient de dilatation des gaz..... $\alpha = \frac{1}{273}$

Pour voir jusqu'à quel point on doit tenir compte de la variation de k, admettons que l'erreur probable dans la mesure du temps soit d'une seconde; au lieu de

$$k = \mu \frac{1}{t} \log \frac{\gamma_0}{\gamma} \quad (1),$$

on aurait

$$k_1 = \mu \frac{1}{t \pm 1} \log \frac{\gamma_0}{\gamma}.$$

L'erreur commise serait

$$k - k_1 = \pm \frac{k}{t \pm 1}.$$

En appliquant cette formule aux cas extrêmes, on trouve que cette erreur est de $\frac{24}{10000}$ pour la phase comprise entre 25^{cc} et 50^{cc}, et qu'elle est de $\frac{7}{10000}$ pour la dernière phase inscrite dans le Tableau. Les différences constatées vers la fin ne sont donc pas négligeables. L'augmentation de k est probablement due, d'après M. Spring, à l'action du chlorure calcique, dont la proportion devient notable vers la fin de la réaction. Le maximum de k s'observe dans la phase comprise entre 300^{cc} et 325^{cc}.

En prenant pour k la moyenne des valeurs observées entre 25^{cc} et 250^{cc}, on obtient

$$k = 0,2062.$$

Comparaison des valeurs de k tirées des expériences de MM. Boguski et Spring.

Nous venons d'obtenir

$$k \text{ (Boguski)} = 0,1884,$$
$$k \text{ (Spring)} = 0,2062.$$

On peut expliquer la différence entre ces résultats par les considérations suivantes :

(1) $\mu = 895,8267$.

M. Boguski a employé pour le calcul de k une formule qui suppose la surface attaquée constante pendant toute la durée de la réaction (¹), tandis que dans ses expériences cette surface va constamment en diminuant.

Observons que M. Spring, dans ses expériences, enduit de cire cinq faces du parallélépipède, de sorte que la surface d'attaque reste constante pendant la réaction. Il suit de là que la formule (3), qui est parfaitement applicable aux expériences de M. Spring, ne peut s'appliquer qu'approximativement à celles de M. Boguski.

Comme il n'est pas possible de voir *a priori* jusqu'à quel point la diminution de la surface peut influencer le résultat, j'ai cherché la valeur de k en me mettant dans les conditions d'expérience de M. Boguski.

J'ai supposé, pour plus de simplicité, que le solide attaqué est un cube de surface totale $6a^2 = 65^{cq}$ et ayant, par conséquent, pour côté

$$a = \sqrt{\frac{65}{6}} = 3^{cm},291402.$$

(L'auteur ne précise pas la forme de ses parallélépipèdes.)

Recherche de la valeur de k, lorsque la surface d'attaque est variable.

Les notations sont les mêmes que celles employées précédemment; nous désignerons en outre par p' le poids moléculaire de $CaCO^3$ et par ∂ le poids en grammes de 1^{cc} de marbre. L'attaque se faisant également dans tous les sens, la forme restera toujours cubique. Soit z le côté du cube au temps t. Pendant le temps dt, le côté variera de

(¹) La formule employée par M. Boguski n'est autre que la formule (3) dans laquelle on suppose $V = 1$, $S = 1$.

$-dz$ (1), le volume z^3 variera de $-3z^2\,dz$ et le poids de $-3z^2\delta\,dz$. Or, ce poids est au poids $S\,dx$ de l'anhydride carbonique dégagé pendant le temps dt comme le poids moléculaire de $CaCO^3$ est à celui de CO^2 ; ainsi

$$-\frac{3z^2\delta\,dz}{S\,dx}=\frac{p'}{P}$$

et, comme $S=6z^2$, il vient

$$dz=-\frac{2p'}{P\delta}\,dx.$$

On a d'ailleurs, comme dans le premier cas,

$$dx=ky\,dt \quad \text{et} \quad dy=-\frac{nSp\,dx}{PV}=-\frac{12pz^2dx}{PV}.$$

On a donc les trois équations

$$dx=ky\,dt, \tag{4}$$

$$dy=-\frac{12pz^2}{PV}\,dx, \tag{5}$$

$$dz=-\frac{2p'}{P\delta}\,dx. \tag{6}$$

En éliminant dx entre (5) et (6), on a

$$dy=\frac{6p\delta z^2}{Vp'}\,dz;$$

puis, en intégrant,

$$y_0-y=\frac{2p\delta}{Vp'}(a^3-z^3). \tag{7}$$

En remplaçant, dans l'équation (4), dx par sa valeur tirée de (6) et y par sa valeur tirée de (7), on obtient

$$\frac{dz}{\frac{Vp'y_0}{2p\delta}-a^3+z^3}=-\frac{4pk}{PV}\,dt.$$

(1) Le côté varie de $\frac{1}{2}dz$ à chaque extrémité.

En posant, pour abréger,

$$\frac{Vp'\gamma_0}{2p\delta} - a^3 = q^3$$

et en intégrant, il vient

$$\int_z^a \frac{dz}{z^3+q^3} = \frac{4pk}{PV}t.$$

Or,

$$\int_z^a \frac{dz}{z^3+q^3} = \frac{1}{3q^2}\left[l\frac{z+q}{\sqrt{z^2-zq+q^2}} + \sqrt{3}\operatorname{arc\,tang}\frac{2z-q}{q\sqrt{3}}\right]_z^a$$

ou, en observant que

$$\operatorname{arc\,tang} a - \operatorname{arc\,tang} b = \operatorname{arc\,tang}\frac{a-b}{1+ab},$$

$$\int_z^a \frac{dz}{z^3+q^3} = \frac{1}{3q^2}\left[\frac{1}{2}l\frac{(a+q)^3(z^3+q^3)}{(z+q)^3(a^3+q^3)} + \sqrt{3}\operatorname{arc\,tang}\frac{(a-z)q\sqrt{3}}{z(2a-q)+q(2q-a)}\right],$$

et enfin

$$(8)\quad k = \frac{PV}{12pq^2t}\left[\frac{1}{2}l\frac{(a+q)^3(z^3+q^3)}{(z+q)^3(a^3+q^3)} + \sqrt{3}\operatorname{arc\,tang}\frac{(a-z)q\sqrt{3}}{z(2a-q)+q(2q-a)}\right].$$

Telle est la formule que l'on doit appliquer aux expériences de M. Boguski. Dans cette formule,

$$q = \left(\frac{Vp'\gamma_0}{2p\delta} - a^3\right)^{\frac{1}{3}}$$

et

$$z = \left(\frac{Vp'\gamma}{2p\delta} - q^3\right)^{\frac{1}{3}}.$$

Application. — Appliquons ces résultats aux expériences nos 5, 12 et 19 de M. Boguski (*loc. cit.*, p. 1652). Il faut faire, dans les formules ci-dessus,

$$V = 500,\quad p' = 100,\quad \delta = 2{,}5,$$
$$P = 44,\quad p = 36{,}5,\quad a^2 = \frac{65}{6}.$$

On obtient

Expériences.	y_0 (1).	y (1).	t.	q.
N°s 5.....	0,1333746	0,1291852	1	0,959783
12.....	0,0344558	0,0292932	4	—2,970712
19.....	0,0344558	0,0269642	6	—2,970712

Expériences.	x.	Diminution de la surface.	k (surface variable).	k (surface constante).
		eq		
N°s 5.....	3,255702	1,40	0,14953	0,14797
12.....	3,247293	1,73	0,19099	0,18815
19.....	3,226996	2,52	0,19337	0,18945

On voit par le Tableau ci-dessus que la différence entre les valeurs de k correspondantes est assez petite, mais que cependant la variation de la surface fait que le k de M. Boguski doit être *augmenté* de 1 à 2 pour 100 de sa valeur; ainsi modifié, il se rapproche de celui de M. Spring.

D'autre côté, il y a une cause qui pourrait faire que le coefficient tiré des expériences de M. Spring soit un peu fort : c'est la grande quantité de sels de calcium dont se charge la solution pendant l'attaque. Après chaque déga-

---

(1) D'après les poids du CO^2 dégagé, inscrits dans le Tableau du travail de M. Boguski, poids que nous avons supposés être des grammes, on conclut que les quantités Y_0 et Y_t représentent les poids de HCl contenu dans la totalité du liquide acide. En effet, les poids de CO^2 sont calculés dans ce Tableau par la formule

$$\frac{44}{73}(Y_0 - Y_t).$$

Or, des équations données page 8 de notre travail, on déduit que ce poids est

$$Sx = \frac{44V}{73}(y_0 - y_t),$$

de sorte que $Y_0 = Vy_0$; les chiffres de M. Boguski doivent être divisés par 500 pour être introduits dans nos formules.

gement de 25^{cc} de CO^2, le liquide se charge d'un poids de $0^{gr},36$ de $CaCl^2$ par 100^{cc} ; en s'arrêtant même après dégagement de 250^{cc} de gaz, le liquide contient $3^{gr},6$ de $CaCl^2$ par 100^{cc} (1). Dans les expériences de M. Boguski, le liquide contient une proportion beaucoup plus petite de sels de calcium.

Ainsi, dans l'expérience n° 19, dans laquelle il se dégage $2^{gr},2577$ (2) de CO^2, le liquide ne contient à la fin que $1^{gr},14$ de $CaCl^2$ par 100^{cc}.

Après dégagement de 80^{cc} de gaz, la solution de M. Spring est déjà aussi concentrée que celle de M. Boguski à la fin de la réaction, c'est-à-dire après dégagement de plus de 1^{lit} de CO^2. Comme la présence des sels de calcium paraît accélérer le dégagement, le k tiré des expériences de M. Spring doit être un peu *diminué*.

Les deux causes que nous venons de signaler, jointes en outre à ce fait que M. Spring n'a tenu compte (Spring. *loc. cit.*, p. 16) que des essais *donnant la vitesse maxima*, expliquent suffisamment, je pense, la raison de la différence entre les valeurs de k obtenues par les deux auteurs.

On pourra adopter la valeur

$$k = 0,2.$$

On peut aussi se proposer le problème inverse que voici :

Problème. — Étant donnés la surface d'attaque S, le volume V ainsi que la concentration initiale y_0 du liquide acide, connaissant en outre le coefficient de proportionnalité k, chercher le volume du gaz qui se dégage à 15° après t minutes. On suppose S constante pendant la réaction.

---

(1) M. Spring, dans ses expériences, n'avait pas en vue la détermination de k. Il cherchait, d'un côté, à comparer l'action de différents acides sur $CaCO^3$ en se plaçant dans des conditions identiques, et, d'autre côté, à observer l'influence de la température sur la vitesse de dégagement.

(2) Il est mis par erreur dans le texte 2,2317.

Pendant le temps dt, 1^{eq} dégage dx et la surface entière $S dx^{gr}$ de gaz; le poids du gaz dégagé au temps t sera

$$X^{gr} = \int S\,dx.$$

Or, de (2) on tire

$$S\,dx = -\frac{PV}{np}\,dy;$$

donc

$$X^{gr} = -\int_{y_0}^{y} \frac{PV}{np}\,dy = \frac{PV}{np}(y_0 - y).$$

L'équation (2') donne

$$y = y_0 e^{-mt};$$

donc

$$X^{gr} = \frac{PVy_0}{np}(1 - e^{-mt}).$$

Enfin, le volume sera donné par

$$X^{cc} = \frac{PVy_0(1+15\alpha)}{npD}\left(1 - e^{-\frac{nSpk}{PV}t}\right),$$

D étant le poids en grammes de 1^{cc} de gaz à 0°.

Or, d'après la loi d'Avogadro, on a pour n'importe quel gaz

$$\frac{D}{P} = 0{,}0000448;$$

en remplaçant, il vient

$$X^{cc} = 23547{,}8807\,\frac{Vy_0}{np}\left(1 - e^{-\frac{nSpk}{PV}t}\right).$$

Appliquée au cas du marbre et de HCl ($np = 73$, $P = 44$, $k = 0{,}206$), la formule devient

$$X^{cc} = 322{,}5737\,Vy_0\left(1 - e^{-0{,}341773\frac{St}{V}}\right).$$

L'application de cette formule aux expériences de M. Spring ne pourra donner évidemment que des résultats approximatifs. En effet, nous avons employé dans la formule la valeur $k = 0{,}206$; or cette valeur est trop forte

pour la première phase dans laquelle $k = 0,17$ et trop faible pour la fin de la réaction, vu qu'en ce moment l'action des sels de calcium fait monter la valeur du coefficient à $k = 0,22$.

On trouvera donc des résultats trop forts vers le commencement et trop faibles vers la fin. Ainsi l'on obtient (*voir* Spring, p. 17) :

Pour		Au lieu de
60 $t =$ 421.....	V = 105	V = 100
660.....	156	150
1228.....	252	250
2583.....	393	400

On arriverait sans doute à des résultats plus concordants si l'on employait pour l'attaque un volume V plus considérable, par rapport à S, que celui employé par M. Spring; la proportion des sels de calcium par centimètre cube de la solution deviendrait ainsi très faible et leur action serait négligeable.

Comparaison des vitesses d'attaque du marbre par les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, nitrique et perchlorique.

Nous allons d'abord donner à la valeur de k une forme plus facile à appliquer aux expériences de M. Spring. Dans celles-ci on emploie un volume V de liquide acide, capable de dégager, après épuisement complet, a centimètres cubes de gaz à 0°, et l'on considère une suite de phases dans chacune desquelles il se dégage c centimètres cubes de gaz à 15°. Calculons ce volume V en conservant les notations employées précédemment et en désignant en outre par D' le poids en grammes de 1^{cc} de gaz à 15° (1).

(1) $D' = \frac{D}{1 + 15\alpha}$.

Pour dégager P grammes de gaz, il faut np grammes d'acide, donc, pour le dégagement de a grammes, c'est-à-dire de aD grammes de gaz, il faudra un poids d'acide représenté par $\frac{npa\mathrm{D}}{\mathrm{P}}$. Si y_0 est la concentration initiale de la solution acide, celle-ci contiendra y_0 grammes par centimètre cube, et le volume à employer pour avoir $\frac{npa\mathrm{D}}{\mathrm{P}}$ grammes d'acide sera, en centimètres cubes,

$$\mathrm{V} = \frac{npa\mathrm{D}}{\mathrm{P}y_0}. \tag{9}$$

Proposons-nous de calculer la valeur de k en fonction du numéro d'ordre q de la phase considérée et du nombre de *secondes* t_q qu'emploient, pendant cette phase, à se dégager les c centimètres cubes de gaz.

La formule (3), appliquée à la $q^{\text{ième}}$ phase, donne

$$k = \frac{60\mathrm{PV}}{n\mathrm{S}p\mathrm{M}}\frac{1}{t_q}\log\frac{y_{q-1}}{y_q}. \tag{9'}$$

Calculons le rapport des concentrations en fonction de q. Le dégagement de c centimètres cubes de gaz à 15°, c'est-à-dire de $c\mathrm{D}'$ grammes, consomme $\frac{npc\mathrm{D}'}{\mathrm{P}}$ grammes d'acide, et, par centimètre cube de liquide, $\frac{npc\mathrm{D}'}{\mathrm{PV}}$. Cette quantité, en y remplaçant V par sa valeur (9), peut s'écrire $\frac{cy_0}{a(1+15\alpha)}$; de sorte que les concentrations, au commencement et à la fin de chaque phase, seront données par

1re phase.	2e phase.	...	$q^{\text{ième}}$ phase.
	$y_1 = y_0 - \frac{cy_0}{a(1+15\alpha)}$	...	$y_{q-1} = y_0\left[1 - \frac{(q-1)c}{a(1+15\alpha)}\right]$
$= y_0 - \frac{cy_0}{a(1+15\alpha)}$	$y_2 = y_0 - \frac{2cy_0}{a(1+15\alpha)}$	...	$y_q = y_0\left[1 - \frac{qc}{a(1+15\alpha)}\right]$

Remplaçons, dans la valeur de k, les quantités V, y_q et y_{q-1} par leurs valeurs, il vient

$$k = \frac{60\,a\,D}{SM y_0}\,\frac{1}{t_q}\,\log\frac{288a - 273(q-1)c}{288a - 273qc}.$$

Si l'on adopte toujours, comme dans les expériences de M. Spring, $a = 500$, $c = 25$, on aura

$$k = \frac{30000\,D}{SM y_0}\,\frac{1}{t_q}\,\log\frac{6033 - 273q}{5760 - 273q}.$$

En posant

$$\lambda_q = \frac{30000}{M}\,\log\frac{6033 - 273q}{5760 - 273q},$$

on obtient enfin

$$k = \lambda_q\,\frac{D}{S y_0}\,\frac{1}{t_q}. \tag{10}$$

Le multiplicateur λ_q est une constante pour la $q^{\text{ième}}$ phase de *n'importe* quelle réaction dans laquelle se dégage un gaz par l'action d'un liquide sur un solide; je place ci-après le Tableau des valeurs de λ calculées une fois pour toutes. Pour obtenir la valeur de k dans la $q^{\text{ième}}$ phase d'une réaction, il suffit de remplacer dans la formule (10) λ par la valeur correspondante prise dans le Tableau, t_q par le nombre de secondes employées par le dégagement de 25^{cc} de gaz, S par la surface attaquée exprimée en centimètres carrés, D par le poids en grammes de 1^{cc} de gaz à $0°$, et y_0 par le nombre de grammes d'acide contenus dans 1^{cc} de la solution acide.

Quant au volume de liquide acide à employer, il sera donné par la formule

$$V = 0{,}0224\,\frac{np}{y_0}, \tag{11}$$

obtenue en remplaçant dans (9) a et $\frac{D}{P}$ par leurs valeurs.

Voici le Tableau des valeurs de λ :

	Valeurs de λ.		Valeurs de λ.
0	1456,6732	200	2382,4088
25	1531,0349	225	2588,0595
50	1613,3826	250	2832,5805
75	1705,1173	275	3128,1914
100	1807,8908	300	3492,7613
125	1923,8721	325	3953,6473
150	2055,7552	350	4554,9469
175	2207,0558	375	5372,5074
200		400	

Si l'on fait réagir sur le même solide différents acides, on a

$$k = \lambda_q \frac{D}{S y_0} \frac{1}{t_q},$$

$$k' = \lambda_q \frac{D}{S y'_0}, \frac{1}{t'_q};$$

d'où

$$\frac{k}{k'} = \frac{y'_0}{y} \frac{t'_q}{t_q}. \tag{12}$$

M. Spring, dans ses expériences sur la comparaison de l'action des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, etc. sur le marbre, a employé des solutions contenant dans le même volume des poids d'acide proportionnels à leurs poids moléculaires, c'est-à-dire des solutions ayant même concentration moléculaire; on avait donc

$$\frac{rd}{100p} = \frac{r'd'}{100p'} \qquad \text{ou} \qquad \frac{y_0}{p} = \frac{y'_0}{p'}.$$

La formule (11) montre que le volume de solution à employer était le même pour les différents acides; de plus, l'équation (12) devient

$$\frac{k}{k'} = \frac{p'}{p} \frac{t'_q}{t_q}. \tag{13}$$

Comme les temps employés au dégagement de 25^{cc} de CO^2 ont été trouvés sensiblement égaux pour tous les acides expérimentés, on en a conclu que

$$kp = k'p'. \tag{14}$$

c'est-à-dire que « les valeurs de k pour les différents acides sont inversement proportionnelles à leurs poids moléculaires ».

Si nous désignons par y_1 la concentration moléculaire

$$y_1 = \frac{rd}{100p} \quad (1)$$

et par k_1 le rapport entre la vitesse de dégagement et la concentration moléculaire, nous aurons

$$v = ky = \frac{krd}{100},$$

$$v = k_1 y_1 = \frac{k_1 rd}{100p}$$

et, par conséquent,

$$kp = k_1.$$

L'équation (13) peut donc s'écrire $k_1 = k'_1$; ce qui peut s'énoncer :

« Le rapport entre le nombre de grammes de CO^2 dégagés pendant une minute et par centimètre carré par le marbre attaqué par un liquide acide de concentration constante et le nombre de molécules d'acide contenu dans 1^{cc} de ce liquide est constant pour les acides observés. Ce rapport constant est égal à 7,6. » (*Voir* le Tableau placé ci-dessous.)

Ou encore, comme le dit M. Spring :

« La vitesse par molécule d'acide est indépendante de la nature chimique de l'acide. »

A l'aide du Tableau de la page 21 et de la formule (13), j'ai dressé le Tableau des valeurs de kp, pour les différents

(1) $y = \frac{rd}{100}$ est la concentration pondérale, $y_1 = \frac{rd}{100p}$ est la concentration moléculaire ; la première représente le nombre de grammes, et la seconde le nombre de molécules d'acide qui se trouvent dans 1^{cc} de solution acide.

acides expérimentés. Les temps ont été pris dans le Tableau qui se trouve page 18 de la brochure de M. Spring.

ames	HCl.		HBr.		HI.		HNO^3.		$HClO^4$.	
	t.	*kp.*	*t.*	*kp.*	*t.*	*kp.*	*t.*	*kp.*	*t.*	*kp.*
	111	6,212	121	5,698	106	6,505	114	6,048	102	6,760
	97	7,471	99	7,320	94	7,710	102	7,105	99	7,320
	104	7,343	102	7,487	100	7,637	108	7,071	99	7,714
	109	7,405	108	7,473	106	7,614	112	7,206	104	7,761
	116	7,377	114	7,507	110	7,780	118	7,252	110	7,780
	123	7,404	115	7,919	116	7,851	126	7,227	118	7,717
	129	7,543	130	7,485	128	7,602	132	7,372	127	7,662
	137	7,626	140	7,462	132	7,914	142	7,357	130	8,036
	146	7,724	148	7,620	142	7,942	142	7,942	140	8,055
	156	7,853	157	7,803	148	8,277	146	8,391	157	7,803
	166	8,077	160	8,380	160	8,380	»	»	158	8,486
	178	8,319	175	8,461	170	8,710	»	»	172	8,609
	198	8,350	193	8,566	172	9,612	»	»	»	»
	227	8,244	226	8,281	206	9,085	»	»	»	»
	265	8,136	267	8,075	240	8,984	»	»	»	»
	321	7,922	315	8,073	290	8,769	»	»	»	»
yenne e *kp* ıtre t 250.		7,53		7,56		7,81		7,44		7,66

Moyenne générale..... 7,6

Vitesse d'attaque du spath d'Islande par l'acide chlorhydrique.

Dans le cas du spath, il faut transformer la formule (10), les valeurs de t et de la surface employée ne se trouvant pas parmi les données de la brochure que nous considérons; mais, à l'aide des vitesses moyennes qui s'y trouvent relatées, on peut calculer St_q. Si u_q (1) est la vi-

(1) u_q représente le nombre de centimètres cubes de gaz à 15° qu'aurait dégagé pendant une seconde 1^{eq} de surface si, pendant la phase considérée, le dégagement, tout en ayant la même durée, avait été uniforme.

tesse moyenne pendant la $q^{ième}$ phase, par seconde et par centimètre carré [$u_1 = 0{,}115$, $u_2 = 0{,}106$ (*voir* Spring, p. 5)], comme S centimètres carrés ont donné 25^{cc} de gaz pendant t_q secondes, 1^{cq}, pendant une seconde, aura donné $\frac{25}{S t_q} = u_q$; d'où $S t_q = \frac{25}{u_q}$. En outre, l'acide employé a pour concentration initiale $y_0 = 0{,}1$ et $D = 0^{gr}{,}0019712$.

Après remplacement, il vient

$$k = 0{,}00078848\,\lambda_q u_q. \tag{15}$$

A l'aide de cette formule, du Tableau (p. 21) des valeurs de λ et des Tableaux placés pages 5, 10 et 11 de la brochure de M. Spring, donnant les vitesses moyennes à 15°, j'ai dressé le Tableau des valeurs de k en supposant successivement la face attaquée parallèle à l'axe optique, parallèle au clivage, puis perpendiculaire à l'axe optique.

	Face parallèle à l'axe.		Face de clivage.		Face perpendiculaire à l'axe.	
	u.	*k.*	*u.*	*k.*	*u.*	*k.*
0						
25	0,112	0,1286	0,115	0,1321	0,128	0,1470
50	0,103	0,1243	0,106	0,1280	0,117	0,1416
75	0,094	0,1196	0,098	0,1247	0,107	0,1348
100	0,087	0,1170	0,091	0,1223	0,100	0,1344
125	0,080	0,1140	0,082	0,1169	0,091	0,1297
150	0,072	0,1092	0,074	0,1123	0,082	0,1244
175	0,067	0,1086	0,067	0,1086	0,076	0,1232
200	0,057	0,0992	0,061	0,1064	0,065	0,1131
225	0,051	0,0958	0,054	0,1014	0,058	0,1090
250	0,040	0,0816	0,044	0,0898	0,046	0,0939
275	0,036	0,0804	0,036	0,0804	0,040	0,0893
300	0,030	0,0740	0,031	0,0765	0,034	0,0839
Moyennes..		0,1044		0,1083		0,1187

L'examen du Tableau précédent montre :

1° Que les valeurs de k et de u relatives au clivage sont

généralement supérieures aux valeurs correspondantes obtenues pour la face parallèle à l'axe et toujours inférieures à celles qui se rapportent à la face perpendiculaire à l'axe.

2° Les valeurs de k vont constamment en décroissant lorsque la concentration décroît, et cela pour toutes les faces considérées.

3° La valeur de k relative au spath est inférieure à celle qui a été obtenue pour le marbre; on peut dire, approximativement, qu'en moyenne cette dernière est double de la première.

4° Les sels de calcium ne paraissent plus activer le dégagement vers la fin, vu que k diminue, et cependant ils se trouvent ici en solution deux fois plus concentrée.

Nous avons conclu du 1° que, probablement, les valeurs de u suivent la loi de l'ellipsoïde (*voir* le second article de ce travail).

Des 2°, 3° et 4° nous concluons que, probablement, la valeur de v dans le spath n'est pas de la forme

$$v = ky, \tag{16}$$

mais de la forme

$$v = k'(y - f). \tag{17}$$

En effet, M. Spring a fait observer (p. 6 et 8) que si la vitesse moyenne, et par conséquent la valeur de k (1), est plus petite pour le spath que pour le marbre, cela tient à

(1) Si l'on avait fait réagir sur le spath et le marbre des solutions acides de même concentration, la formule (15) aurait donné, dans la $q^{ième}$ phase des deux expériences :

$$k_{\text{spath}} = A\lambda_q u_q,$$
$$k_{\text{marbre}} = A\lambda_q u'_q.$$

On voit donc que les valeurs de k sont entre elles comme les vitesses moyennes.

ce qu'il faut une certaine masse d'acide pour que l'attaque du spath commence, de l'acide suffisamment dilué n'attaquant plus le spath qu'avec une extrême lenteur. Ce fait, qui est encore plus sensible dans les autres carbonates naturels, prouve qu'il ne faut pas que y soit nul pour que $v = 0$; c'est-à-dire qu'il n'est pas permis de poser $v = ky$. La vitesse s'annule pour une certaine valeur de y différente de zéro, que nous désignerons par f, qui varie d'un carbonate à l'autre, de sorte que

$$v = k'(y - f).$$

On voit d'abord facilement qu'il est possible que k' soit constant, sans que k le soit; en effet, si nous admettons dans l'équation (16) k variable et décroissant avec y, comme l'indique le Tableau précédent, et que nous éliminions v entre (16) et (17), nous obtenons $k' = \frac{k}{1 - \frac{f}{y}}$.

Lorsque y diminue, le dénominateur de la valeur de k' diminue; mais, comme k diminue aussi, il se peut que, pour une valeur de f convenablement choisie, k' reste constant.

Reste à voir s'il est possible d'approprier la formule aux résultats obtenus par M. Spring.

Pour chercher la valeur de k' en fonction des concentrations initiale et finale et de la vitesse moyenne de la phase considérée, on reprendra les équations qui nous ont amené à la formule (3), en remplaçant seulement la première par

$$dx = k'(y - f)dt.$$

On obtient

$$k' = \frac{60\,\mathrm{PV}}{n\,\mathrm{S}p\,\mathrm{M}} \frac{1}{t_q} \log \frac{y_{q-1} - f}{y_q - f}.$$

En remplaçant ensuite dans cette formule $\mathrm{S}t_q = \frac{25}{u_q}$ et

V par sa valeur (11), on obtient

$$k' = 54,46626\, u_q \log \frac{y_{q-1} - f}{y_q - f}. \tag{18}$$

La différence entre les concentrations initiale et finale dans une phase quelconque est

$$\delta = \frac{c y_0}{a(1 + 15\alpha)} = 0,0047396.$$

Pour chercher f égalons les valeurs de k' relatives à la $q^{\text{ième}}$ et à la $p^{\text{ième}}$ phases. Nous obtenons

$$u_q \, l \frac{y_{q-1} - f}{y_q - f} = u_p \, l \frac{y_{p-1} - f}{y_p - f}. \tag{19}$$

Pour résoudre cette équation par rapport à f, observons que

$$l \frac{y_{q-1} - f}{y_q - f} = 2\left[\frac{y_{q-1} - y_q}{y_{q-1} + y_q - 2f} + \frac{1}{3}\left(\frac{y_{q-1} - y_q}{y_{q-1} + y_q - 2f}\right)^3 + \frac{1}{5}\left(\frac{y_{q-1} - y_q}{y_{q-1} + y_q - 2f}\right)^5 + \ldots\right].$$

Comme $y_{q-1} - y_q = \delta$ est une quantité nécessairement petite par rapport à $y_{q-1} + y_q - 2f$, nous nous bornerons au premier terme de la série, de sorte que l'équation (19) devient

$$\frac{u_q}{y_{q-1} + y_q - 2f} = \frac{u_p}{y_{p-1} + y_p - 2f}.$$

En observant que $y_q = y_0 - q\delta$, cette équation donne

$$\left\{\begin{aligned} f &= y_0 + \frac{\delta}{2} - \delta \frac{q u_p - p u_q}{u_p - u_q} \\ &= 0,1023698 - 0,0047396 \frac{q u_p - p u_q}{u_p - u_q}. \end{aligned}\right. \tag{20}$$

Appliquons cette formule à la première et à la deuxième phase ($p = 1$, $q = 2$), puis à la deuxième et à la troisième, et ainsi de suite. Nous substituerons les valeurs de f ainsi

obtenues dans (18) pour voir si elles sont suffisamment approchées. Nous choisissons les valeurs de u relatives à la face de clivage. Voici les résultats obtenus :

Phases.	u.	f.	k'.	
1.....	0,115	0,0370687	0,2130	0,2130
2.....	0,106	0,0300909	0,1893	0,1893
3.....	0,098	0,0217966	0,1657	0,1657
4.....	0,091	0,0354888	0,2131	0,2131
5.....	0,082	0,0300909	0,1894	0,1894
6.....	0,074	0,0238279	0,1657	0,1657
7.....	0,067	0,0162671	0,1420	0,1420
8.....	0,061	0,0231508	0,1658	0,1658
9.....	0,054	0,0341196	0,2372	0,2376
10.....	0,044	0,0289060	0,1898	0,1900
11.....	0,036	0,0161091	0,1185	0,1185
12.....	0,031			
Moyenne.....		0,0269924		

Voici les valeurs de k', calculées à l'aide de la formule (18), pour $f = 0,0269924$ (moyenne des valeurs de f obtenues ci-dessus) et pour $f = 0,03$:

	Valeurs de k' pour $f = 0,0269924$.			Valeurs de k' pour $f = 0,03$.		
	Face parallèle à l'axe.	Clivage.	Face perpend. à l'axe.	Face parallèle à l'axe.	Clivage.	Face perpend. à l'axe.
0	0,1778	0,1826	0,2032	0,1857	0,1907	0,2123
25	0,1753	0,1804	0,1991	0,1837	0,1891	0,2087
50	0,1724	0,1797	0,1962	0,1813	0,1890	0,2064
75	0,1730	0,1809	0,1988	0,1827	0,1911	0,2100
100	0,1737	0,1780	0,1976	0,1844	0,1890	0,2098
125	0,1721	0,1769	0,1960	0,1839	0,1890	0,2095
150	0,1782	0,1782	0,2021	0,1919	0,1919	0,2177
175	0,1708	0,1828	0,1948	0,1858	0,1988	0,2118
200	0,1750	0,1853	0,1991	0,1928	0,2042	0,2193
225	0,1607	0,1767	0,1847	0,1801	0,1981	0,2071
250	0,1743	0,1743	0,1936	0,2004	0,2004	0,2227
275	0,1828	0,1889	0,2072	0,2188 (*)	0,2261 (*)	0,2480 (*
300						
Moy.	0,1738	0,1804	0,1977	0,1866	0,1938	0,2123

(*) Les valeurs marquées d'un astérisque ont été exclues dans le calcul de oyennes.

Ce Tableau prouve qu'il est plus plausible d'admettre k' constant que k constant; si, en effet, nous comparons, en ne prenant que deux chiffres décimaux, les valeurs de k' à celles de k relatées dans le Tableau de la page 24, nous obtenons :

Valeurs de k.			Valeurs de k', $f = 0{,}026992\,4$.		
Face parallèle.	Clivage.	Face perpend.	Face parallèle.	Clivage.	Face perpend.
0,13	0,13	0,15	0,18	0,18	0,20
0,12	0,13	0,14	0,18	0,18	0,20
0,12	0,12	0,13	0,17	0,18	0,20
0,12	0,12	0,13	0,17	0,18	0,20
0,11	0,12	0,13	0,17	0,18	0,20
0,11	0,11	0,12	0,17	0,18	0,20
0,11	0,11	0,12	0,18	0,18	0,20
0,10	0,11	0,11	0,17	0,18	0,19
0,10	0,10	0,11	0,17	0,19	0,20
0,09	0,09	0,09	0,16	0,18	0,18
0,08	0,08	0,09	0,17	0,17	0,19
0,07	0,08	0,08	0,18	0,19	0,21

Nous concluons que la formule (17) $v = k'(y - f)$ répond mieux aux résultats des expériences que (16) $v = ky$. En outre, la première formule explique pourquoi, malgré la présence des sels de calcium, la vitesse paraît diminuer plus rapidement que la concentration vers la fin de l'opération. Lorsque la concentration de la liqueur acide s'approche de f, la quantité $y - f$ devient très petite et, pour qu'on puisse constater des dégagements sensibles au bout de temps appréciables, il faut que k' augmente. Ceci peut se constater dans l'avant-dernier Tableau, pour la phase comprise entre 275^{cc} et 300^{cc}, surtout pour $f = 0{,}03$: on voit que la valeur de k' monte à 0,2261 pour la face de clivage; si l'on allait plus loin, on trouverait pour les deux phases suivantes $k' = 0{,}2861$ et $k' = 0{,}3152$.

La formule (17) explique donc l'apparence d'inaction

des sels de calcium dans le cas du spath, tandis que la formule (16) laisse ce fait complètement inexpliqué. Observons, en outre, que la moyenne des valeurs de k' est très proche de la valeur de k obtenue pour le marbre, ce qui est une confirmation de la formule. A ce point de vue, la valeur $f = 0,03$ donne une moyenne générale $0,198$ mieux approchée (1) que la moyenne $0,184$ relative à $f = 0,0269924$; mais, pour adopter la première valeur de f, il faudrait admettre que HCl à 3 pour 100 de concentration n'attaque pas le spath; la valeur $f = 0,03$ est à coup sûr trop forte. L'adoption de la valeur $f = 0,0269924$ dans la formule (17) revient à supposer que l'action s'arrêterait après dégagement d'un volume de CO^2 compris entre 375^{cc} et 400^{cc} (2).

De ce qui précède, nous concluons que la vitesse d'attaque du carbonate calcique par les acides n'est pas, en général, proportionnelle à la concentration à un moment donné; mais bien proportionnelle à cette concentration diminuée d'une quantité f, qui varie d'après l'état de cohésion du carbonate; nulle, ou à peu près, pour le marbre, cette quantité f prend une valeur de $\frac{2}{100}$ à $\frac{3}{100}$ pour le spath d'Islande. La vitesse de dégagement dans l'action de HCl sur le spath peut se représenter très approximativement par les formules :

$$(a)\quad \begin{cases} v = 0,174(y - 0,027) & \text{si la face attaquée est parallèle à l'axe optique,} \\ v = 0,18\ (y - 0,027) & \text{si elle est parallèle au clivage,} \\ v = 0,198(y - 0,027) & \text{si elle est perpendiculaire à l'axe.} \end{cases}$$

Comme vérification de ces formules, nous allons résoudre le problème inverse déjà traité pour le marbre (p. 16).

Problème. — Étant donnés la surface d'attaque S, le

(1) On a trouvé pour le marbre $k = 0,206$.

(2) Ce qui n'aura lieu qu'après un temps infini [*voir* la formule (2') de la page 32].

volume V ainsi que la concentration initiale y_0 du liquide acide, connaissant en outre les coefficients k' et f, chercher le volume du gaz, qui se dégage à 15°, après t minutes. On suppose S constante pendant la réaction.

En suivant la même marche que l'on a suivie pour le marbre, on arrive à

$$(21) \qquad X^{cc} = 23547,8807 \frac{V(y_0 - f)}{np}\left(1 - e^{-\frac{nSpk'}{PV}t}\right).$$

Dans le cas des expériences de M. Spring sur le spath,

$$y_0 = 0,1, \qquad \frac{V}{np} = 0,224, \qquad f = 0,027,$$

il faut, en outre, calculer St à l'aide des vitesses moyennes.

On a vu que, si t_q est le nombre de secondes employées au dégagement de 25^{cc} de gaz dans la $q^{ième}$ phase, on a (p. 24)

$$t_q = \frac{25}{S u_q}.$$

Or t représente dans la formule (21) le nombre de minutes employées par le dégagement dans les q premières phases, de sorte que

$$t = \frac{25}{60S}\left(\frac{1}{u_1} + \frac{1}{u_2} + \ldots + \frac{1}{u_q}\right)$$

et

$$St = \frac{5}{12}\Sigma^q_1\left(\frac{1}{u_q}\right).$$

En remplaçant dans la formule (21) St par cette valeur, il vient

$$(22) \qquad X^{cc} = 385,055\left[1 - e^{-\frac{k'}{23,6544}\Sigma^q_1\left(\frac{1}{u_q}\right)}\right].$$

Appliquons, comme exemple, cette formule au calcul du volume de CO^2 qui se dégage dans les neuf premières

phases, en supposant la face attaquée parallèle à l'axe; il faut faire, dans la formule

$$k' = 0,174, \quad u_1 = 0,112, \quad u_2 = 0,103, \quad \ldots, \quad u_9 = 0,051.$$

On obtient

$$X = 224,9,$$

au lieu de 225; résultat très satisfaisant.

Remarques sur les formules donnant les vitesses de dégagement pour les différentes faces d'attaque.

Si l'on fait réagir une même solution acide sur trois fragments de spath ayant des plans d'attaque orientés comme il a été dit plus haut, les vitesses de dégagement après le temps t ne seront pas représentées par les formules (a); celles-ci expriment la vitesse au moment où la concentration du liquide devient y; or ce moment arrive d'abord pour le fragment attaqué sur une face perpendiculaire à l'axe, puis pour celui dont la surface d'attaque est parallèle au clivage, puis enfin pour celui qui est attaqué suivant une face parallèle à l'axe. Si l'on voulait, dans les trois dégagements supposés simultanés, comparer les vitesses à un moment donné, il suffirait de remplacer dans la formule (17),

$$v = k'(y - f)$$

y en fonction de t.

La formule $(2')$ appliquée au cas actuel devient

$$l\frac{y_0 - f}{y - f} = mt;$$

d'où

$$(2'') \qquad y - f = (y_0 - f)e^{-mt}$$

et

$$v = k'(y_0 - f)e^{-\frac{nSpk'}{PV}t}.$$

En appliquant cette dernière formule à notre cas, il vient :

$$(b)\quad \begin{cases} v_1' = 0,174\,(\gamma_0 - 0,027)e^{-0,2887\frac{St}{V}} & \text{(face d'attaque parallèle à l'axe),} \\ v_2' = 0,18\,(\gamma_0 - 0,027)e^{-0,2986\frac{St}{V}} & \text{(face d'attaque parallèle au clivage),} \\ v_3' = 0,198\,(\gamma_0 - 0,027)e^{-0,3285\frac{St}{V}} & \text{(face d'attaque perpendicul. à l'axe).} \end{cases}$$

On trouve facilement, en discutant les formules (b), la variation relative des trois vitesses.

Au commencement de l'opération, la vitesse relative à la face perpendiculaire à l'axe est la plus grande et celle qui se rapporte à la face parallèle la plus petite : $v_3' > v_2' > v_1'$. Lorsqu'il s'est écoulé un nombre de minutes représenté par $t = 3,188\,\frac{V}{S}$, moment pendant lequel $v_3' = v_2' > v_1'$, la vitesse relative à la face de clivage devient la plus grande. On a d'abord $v_2' > v_3' > v_1'$; lorsque le temps écoulé est $t = 3,247\,\frac{V}{S}$, moment qui correspond à $v_2' > v_3' = v_1'$, la relation devient $v_2' > v_1' > v_3'$. Enfin, lorsqu'il s'est écoulé à partir du commencement de l'opération un temps $t = 3,424\,\frac{V}{S}$, moment qui donne $v_1' = v_2' > v_3'$, la relation devient $v_1' > v_2' > v_3'$ et reste telle jusqu'à l'infini (¹).

Lorsqu'il s'agit de comparer la différence d'action d'un acide sur le spath, suivant que le plan d'attaque est parallèle à telle ou telle face, c'est évidemment aux formules (a) qu'il faut avoir recours; elles expriment l'effet produit par une force d'intensité donnée agissant dans telle ou telle condition. Il est facile de voir que, lorsqu'il s'agit de com-

(¹) Si, par exemple, le liquide a un volume de 1^{lit} par centimètre carré de surface attaquée, v_3' sera la plus grande pendant 191 secondes environ; puis, successivement, pendant 3^s,5 on a $v_2' > v_3' > v_1'$, et pendant 11 secondes $v_2' > v_1' > v_3'$; enfin, à partir de ce moment, $v_1' > v_2' > v_3'$.

parer entre elles les vitesses correspondant à une concentration donnée, obtenues pour les différents plans d'attaque, on peut remplacer ces vitesses par les vitesses moyennes données par les Tableaux de M. Spring. En effet, si nous remplaçons dans la formule (17) k' par sa valeur (18) et que nous désignions par v_1, v_2, v_3 les vitesses correspondant à une concentration y obtenues dans la $q^{\text{ième}}$ phase, par u'_q, u''_q, u'''_q les vitesses moyennes de cette phase et par A un coefficient numérique, nous obtenons

$$v_1 = A \log \frac{y_{q-1} - f}{y_q - f} u'_q (y - f),$$

$$v_2 = A \log \frac{y_{q-1} - f}{y_q - f} u''_q (y - f),$$

$$v_3 = A \log \frac{y_{q-1} - f}{y_q - f} u'''_q (y - f).$$

Donc

$$v_1 : v_2 : v_3 = u'_q : u''_q : u'''_q.$$

Dans l'article qui va suivre *nous pourrons*, d'après cette remarque, *remplacer les vitesses réelles par les vitesses moyennes*.

Observons enfin que, d'après les formules (a), les rapports des vitesses moyennes doivent rester constants pendant toute la réaction et que l'on doit avoir

$$u_q : u''_q : u'''_q = 0,174 : 0,18 : 0,198 = 29 : 30 : 33.$$

C'est ce que montre en effet le Tableau suivant, construit à l'aide des vitesses moyennes données page 24 :

Face parallèle.	Clivage.	Face perpendic.
29	29,8	33,1
29	29,8	32,9
29	30,2	33
29	30,3	33,3
29	29,7	33

Face parallèle.	Clivage.	Face perpendic.
29	29,8	33
29	29	32,9
29	31	33,1
29	30,7	33
29	31,9	33,3
29	29	32,2
29	30	32,9

NOTES.

1° Pour le calcul de k correspondant aux températures de 35° et 55°, il faudrait tenir compte du changement de volume du dissolvant, car une petite variation dans la valeur de V entraîne des différences sensibles dans la valeur de k. La variation de 1^{cc} peut entraîner, dans le cas du marbre, à une erreur d'environ $\frac{1}{30}$ de la valeur de k et à une erreur plus grande encore dans le cas du spath.

2° La formule (3), qui donne la valeur de k lorsque la surface d'attaque reste constante pendant la réaction, peut être simplifiée lorsque la différence entre les concentrations extrêmes est fort petite par rapport à leur somme. On a

$$k = \frac{PV}{nSp}\frac{1}{t}\,l\frac{y_0}{y};$$

or

$$l\frac{y_0}{y} = 2\left[\frac{y_0-y}{y_0+y} + \frac{1}{3}\left(\frac{y_0-y}{y_0+y}\right)^3 + \frac{1}{5}\left(\frac{y_0-y}{y_0+y}\right)^5 + \dots\right].$$

En ne prenant que le premier terme de la série, on a

$$k' = \frac{2PV}{nSp}\frac{1}{t}\frac{y_0-y}{y_0+y}. \tag{23}$$

Cette valeur est trop faible et il est facile de voir que l'erreur commise est

$$E < \frac{k'(y_0-y)^2}{4yy_0}.$$

Si nous appliquons, par exemple, la formule (23) à l'expérience n° 12 de M. Boguski, dans laquelle

$Y_0 = 0,172279$, $Y = 0,146466$, $t = 4$, $V = 500$, $S = 65$

(nous supposons la surface constante), nous obtenons

$$k' = 0,187737\ldots, \qquad \text{avec une erreur } E < 0,001239,$$

c'est-à-dire que

$$0,187737\ldots < k < 0,188976\ldots.$$

Effectivement

$$k = 0,188.$$

Dans les expériences de M. Spring, $y_0 - y$ est une quantité constante. En remplaçant dans (23) V par sa valeur (11), $y_0 - y$ par $\frac{cy_0}{a(1+15\alpha)}$, etc., on obtient

$$k = \frac{0,0637}{ty_m}\frac{P}{S}. \tag{24}$$

Dans cette formule, $y_m = \frac{y_{q-1}+y_q}{2}$ est la concentration moyenne de la phase considérée et t le nombre de secondes qu'emploient à se dégager, pendant cette phase, les 25^{cc} de gaz (1).

La formule (24), appliquée, par exemple, à la sixième phase dans l'action de HCl sur le marbre (*voir* le Tableau de la page 10), dans laquelle

$$y_{q-1} = 0,038151, \qquad y_q = 0,035781_2, \qquad t = 123,$$

donne, en effet,

$$k = 0,2028.$$

---

(1) y_m peut se calculer par la formule $y_m = y_0 \frac{11793 - 546q}{11520}$, q étant le numéro d'ordre de la phase considérée.

RELATION ENTRE LA VITESSE D'ATTAQUE DU SPATH PAR LES ACIDES ET L'ÉLASTICITÉ OPTIQUE ESTIMÉE SUIVANT LA DIRECTION NORMALE AU PLAN D'ATTAQUE;

PAR M. G. CESARO.

M. Spring, dans sa Note *Sur la vitesse de réaction du spath d'Islande avec quelques acides*, a fait observer que le rapport des vitesses obtenues pour deux plans d'attaque, l'un perpendiculaire, l'autre parallèle à l'axe optique, est sensiblement le même que le rapport des indices ordinaire et extraordinaire du spath. J'ai voulu voir si les résultats obtenus expérimentalement par M. Spring, pour une face d'attaque parallèle au clivage, étaient aussi en rapport avec l'élasticité optique du spath; je n'ai examiné que les résultats obtenus en opérant à 15°.

Si v est la vitesse de propagation d'un mouvement vibratoire quelconque et F la force élastique développée par le déplacement maximum de la molécule vibrante, on sait que

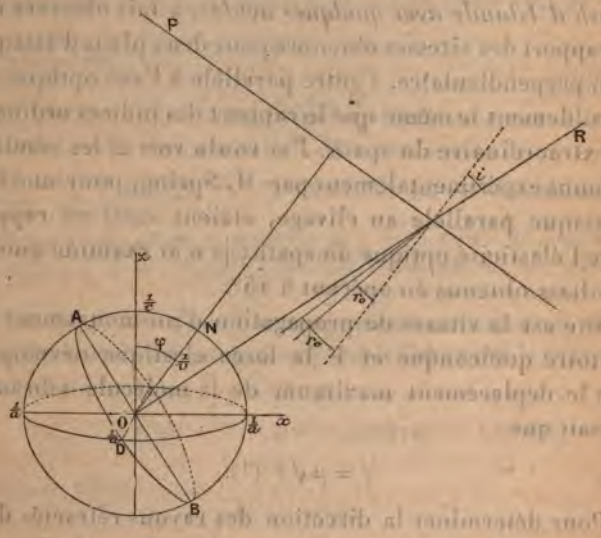
$$v = \mu\sqrt{F} \quad (1). \tag{1}$$

Pour déterminer la direction des rayons réfractés dans un certain milieu, on a recours à l'ellipsoïde inverse d'élasticité obtenu en prenant sur chaque direction une longueur inversement proportionnelle à la racine carrée de l'élasticité estimée suivant la direction considérée. Dans le cas du spath, cet ellipsoïde est de révolution autour de l'axe optique; ses axes sont $\frac{1}{a}$ et $\frac{1}{c}$ (a^2 et c^2 représentant les élasticités principales); la surface est aplatie suivant l'axe de révolution, de sorte que $a < c$.

(1) *Voir*, par exemple, MALLARD, *Cristallographie*, t. II, p. 104.

Si RO est le rayon lumineux, P le plan d'incidence supposé perpendiculaire au plan du dessin, ANB l'ellipse méridienne dont le plan est perpendiculaire au plan d'incidence et coïncide avec le plan du dessin, ABD l'ellipse déterminée dans l'ellipsoïde inverse par le plan de l'onde (plan, perpendiculaire au rayon lumineux, dans lequel s'effectuent les vibrations), la vibration incidente se dé-

Fig. 1.



compose en deux, l'une dirigée suivant OD, l'autre suivant OA. La première développera une élasticité égale à a^2, et cela quelle que soit la direction du plan de l'onde; elle donne lieu au rayon ordinaire, dont la vitesse de propagation sera a (1) et dont la direction sera déterminée par $\frac{\sin i}{\sin r_0} = \frac{V}{a}$, V étant la vitesse de propagation dans l'air;

(1) D'après la formule (1). Comme il ne s'agit ici que de rapports, nous disons, pour plus de simplicité, que v égale a, au lieu de dire que v est proportionnel à a.

la vibration dirigée suivant OA développera une élasticité représentée par $\frac{1}{AO^2}$ et variant avec la position du plan de l'onde, vu que AO varie depuis $\frac{1}{c}$ jusqu'à $\frac{1}{a}$; le rayon extraordinaire auquel elle donne lieu se propagera donc avec une vitesse variable représentée par $v = \frac{1}{AO}$ et sera déterminé, dans chaque cas, en direction par la relation

$$\frac{\sin i}{\sin r_e} = \frac{V}{v}.$$

Comme $AO < \frac{1}{a}$, il s'ensuit que $v > a$ et $r_e > r_0$ (1).

Si le rayon était dirigé suivant l'axe optique, ses vibrations développeraient l'élasticité minima a^2 et, par conséquent, la vitesse de propagation serait la plus petite possible. Au contraire, un rayon dirigé perpendiculairement à l'axe optique donnera, outre le rayon ordinaire, un rayon extraordinaire dont les vibrations, dirigées suivant l'axe des z, développeront l'élasticité maxima c^2 et se propageront, par conséquent, avec la vitesse maxima.

Or c'est précisément l'inverse qui arrive dans l'attaque du spath par les acides; ainsi, après dégagement de 200^{cc} de CO^2, la vitesse est de $0^{cc},065$ par centimètre carré pour une face perpendiculaire à l'axe, et de $0^{cc},057$ pour une face parallèle. Cependant le rapport des vitesses est bien sensiblement le même, comme M. Spring l'a fait observer; car, si dans l'ellipsoïde d'élasticité optique on prend $a = 0,057$, on trouve $c = 0,064$ (*voir* le Tableau final). Ceci nous porte à croire que l'élasticité développée par l'action de l'acide est celle qui correspond dans l'el-

(1) Tous les cristaux dans lesquels l'ellipsoïde inverse est aplati suivant l'axe optique donnent lieu à cette relation; ils sont appelés *négatifs*. Dans les cristaux positifs, au contraire, qui sont caractérisés par un ellipsoïde allongé suivant l'axe optique, le rayon extraordinaire est plus rapproché de la normale que le rayon ordinaire.

lipsoïde au rayon perpendiculaire à la face d'attaque ; en d'autres termes, les vibrations qui constituent l'action de l'attaque s'exécutent *normalement* au plan d'attaque. Dans cette hypothèse, lorsque ce plan est perpendiculaire à l'axe optique, les vibrations, s'exécutant suivant l'axe optique, développent l'élasticité maxima c^2 et, par conséquent, se propagent avec la vitesse maxima c ; si, au contraire, l'attaque a lieu sur un plan parallèle à l'axe optique, les vibrations développent l'élasticité minima a^2 et se transmettent avec la vitesse minima a.

Dans cet ordre d'idées, si φ est l'angle que fait la normale au plan d'attaque avec l'axe optique, la vitesse d'attaque sera représentée par

$$v = \frac{1}{ON} = \sqrt{a^2 \sin^2\varphi + c^2 \cos^2\varphi} \quad (1).$$

Dans le spath on a

$$a = 0{,}60294, \qquad c = 0{,}6728.$$

Si le clivage est pris pour face d'attaque,

$$\varphi = 44°36'34''.$$

De ces données on tire

$$(2) \qquad \begin{cases} c = a \times 1{,}115866, \\ v = a \times 1{,}060302. \end{cases}$$

Dans le Tableau suivant se trouvent d'abord les valeurs de a, c et v obtenues par M. Spring en expérimentant

(1) L'ellipse méridienne ANB a pour équation $a^2x^2 + c^2z^2 = 1$. Si x et z sont les coordonnées du point N, on a

$$x = ON \sin\varphi, \qquad z = ON \cos\varphi ;$$

ces valeurs doivent vérifier l'équation de l'ellipse méridienne ; en remplaçant, il vient

$$ON = \frac{1}{\sqrt{a^2 \sin^2\varphi + c^2 \cos^2\varphi}}.$$

à 15° et calculées à l'aide des temps nécessaires au dégagement de 25^{cc} de CO^2 ; elles représentent le nombre de centimètres cubes dégagés pendant une seconde par 1^{cq} de surface attaquée. En regard de ces valeurs, j'ai inscrit celles qui ont été calculées dans l'ellipsoïde d'élasticité optique, en se servant des formules (2) dans lesquelles on a donné à a les valeurs trouvées expérimentalement par M. Spring.

Volume de CO^2 en centimèt. cubes.	Face d'attaque parallèle à l'axe. Vitesse $= a$.	Face d'attaque parallèle au clivage. Vitesse $= v$.		Face d'attaque perpendiculaire à l'axe. Vitesse $= c$.	
	Observé.	Observé.	Calculé.	Observé.	Calculé.
25.....	0,112	0,115	0,119	0,128	0,125
50.....	0,103	0,106	0,109	0,117	0,115
75.....	0,094	0,098	0,100	0,107	0,105
100.....	0,087	0,091	0,092	0,100	0,097
125.....	0,080	0,082	0,085	0,091	0,089
150.....	0,072	0,074	0,076	0,082	0,080
175.....	0,067	0,067	0,071	0,076	0,075
200.....	0,057	0,061	0,060	0,065	0,064
225.....	0,051	0,054	0,054	0,058	0,057
250.....	0,040	0,044	0,042	0,046	0,045
275.....	0,036	0,036	0,038	0,040	0,040
300.....	0,030	0,031	0,032	0,034	0,033

On voit qu'il y a concordance entre les mesures et les nombres donnés par le calcul. Les mesures donnent comme moyenne : $c = a \times 1,14$ et $v = a \times 04$. En comparant ces résultats aux rapports théoriques donnés par les formules (2), on voit qu'ils n'en diffèrent pas de 2 pour 100.

M. Spring entreprend en ce moment des expériences en prenant pour face d'attaque la face b^1 tangente aux arêtes culminantes du rhomboèdre de clivage. Dans ce cas,

$$\varphi = 26°15'14'' \quad \text{et} \quad v = a \times 1,0941597.$$

APPENDICE.

Lorsque la solution chlorhydrique qui attaque le marbre se transforme en une solution de chlorure calcique, son volume varie et l'on peut se demander jusqu'à quel point cette variation peut influencer la vitesse de dégagement et par conséquent la valeur de k. C'est le premier point que nous allons examiner dans cet Appendice.

Un second point est celui-ci. Les expériences de MM. Boguski et Spring n'ont pas été effectuées à la même température, le premier ayant opéré à environ 20° et le second à 15°; il s'agit de tenir compte de cette différence dans la comparaison des valeurs de k tirées des deux séries d'expériences.

Influence de la variation du volume V *due à la transformation de* HCl *en* $CaCl^2$.

Considérons 100^{cc} d'une solution chlorhydrique à 10 pour 100; son poids est de $104^{gr},9$; elle contient $10^{gr},49$ de HCl et $94^{gr},41$ de H^2O. Après réaction, il se forme $15^{gr},95$ de $CaCl^2$ et $2^{gr},587$ de H^2O. La solution totale aura donc un poids de

$$94,41 + 15,95 + 2,587 = 112^{gr},947;$$

comme elle contient $15^{gr},95$ de $CaCl^2$, son titre est de 14,12 pour 100; la densité d'une telle solution est 1,125; de sorte que le volume occupé par le liquide, après épuisement complet de l'acide, sera $100^{cc},4$. On voit qu'il y a une légère augmentation de volume. En effectuant les mêmes calculs pour les différents titres, on trouve les résultats inscrits dans le Tableau suivant (1) :

(1) Ce Tableau est dressé d'après les données du Dr F. Kohlrausch (*Leitfaden der praktischen Physik*, p. 329).

itre.	Poids de H Cl dans 100cc.	Poids de H^2O.	$CaCl^2$ produit.	H^2O produite.	Poids de la solution après réaction.	Titre de la solution calcique.	Densité de la solution calcique.	Volume final.
	gr	gr			gr			
5...	5,12	97,28	7,785	1,262	106,327	7,32	1,062	100,1
1...	10,49	94,41	15,95	2,587	112,947	14,12	1,125	100,4
5...	16,11	91,29	24,495	3,573	119,358	20,52	1,186	100,6
1...	22	88	33,452	5,425	126,877	26,37	1,247	101,7
5...	28,15	84,45	42,803	6,941	134,194	31,9	1,308	102,6
1...	34,56	80,64	52,55	8,522	141,712	37,08	1,368	103,6

On voit que le volume final est toujours supérieur au volume initial et que l'augmentation croît avec le titre. Dans les expériences relatées dans le Tableau de M. Boguski, le titre varie en général entre 1 et 4,5 ; il s'ensuit que le changement de volume est négligeable, l'erreur étant, même après épuisement complet de l'acide, plus petite que 0,1 pour 100. La même remarque a lieu pour les expériences de M. Spring, la solution employée étant au titre de 4,8835 (1). Quant aux expériences nos 5 et 6

(1) Il faut distinguer le *titre* et la *concentration*. Nous appelons *titre* le nombre de grammes de corps dissous qui se trouvent dans 100gr de la solution. La concentration a été définie page 6. Le titre r et la concentration y sont reliés par la formule $\frac{rd}{100} = y$. Pour avoir r quand on connaît y, il faut dans les Tables de densité trouver deux nombres r et d qui, multipliés entre eux, donnent $100\,y$. Dans le Tableau d'Ure (*Dictionnaire* de Wurtz, t. I, p. 863), on trouve qu'une solution de titre de 4,486 a pour densité 1,022 et une solution de titre 4,893 a pour densité 1,0239.

Or

$$1{,}022 \times 4{,}486 = 4{,}584692$$

et

$$1{,}0239 \times 4{,}893 = 5{,}0099427.$$

On voit donc que la solution de M. Spring, dont la concentration est 0,05, a à peu près pour titre 4,89. Si l'on voulait une plus grande approximation, l'on y arriverait en interpolant. Le titre inconnu peut être représenté par $4{,}893 - x$ et la densité par $1{,}0239 - y$; de sorte que l'on doit avoir

$$(4{,}893 - x)(1{,}0239 - y) = 5.$$

En outre, en admettant que les variations de densité sont proportion-

de M. Boguski, où le titre initial est d'environ 13, le volume varierait, après épuisement complet, d'environ $\frac{1}{2}$ pour 100 ; mais ces expériences ne durent qu'une minute et le titre ne descend pas même de 0,5 pendant la durée de l'expérience ; la variation de volume est donc encore négligeable.

Si cependant on avait besoin de tenir compte de la variation du volume du liquide acide, voici comment on peut mettre le problème en équation.

Recherche de la valeur de k en supposant S *constante et en tenant compte du changement de volume dû à la transformation de l'acide en sel.*

Soient

V_0 le volume initial du liquide;

V le volume variable au temps t, c'est-à-dire lorsque la concentration est y ;

V_1 le volume final après épuisement complet de l'acide.

Admettons que l'augmentation du volume se fasse d'une façon uniforme au fur et à mesure que la concentration diminue, c'est-à-dire que

$$\frac{V - V_0}{V_1 - V_0} = \frac{y_0 - y}{y_0},$$

---

nelles aux variations de titre, ce qui est exact pour HCl et ce que l'on peut admettre comme vrai pour n'importe quel corps entre des limites aussi resserrées, on a

$$\frac{y}{19} = \frac{x}{4070}.$$

L'élimination de y donne

$$19\,x^2 - 4260{,}24\,x + 40{,}466789 = 0.$$

On en tire

$$x = 0{,}0095, \quad \text{puis } r = 4{,}8835 \quad \text{et} \quad d = 1{,}023856.$$

ou, en posant

$$\frac{V_1 - V_0}{y_0} = s,$$

$$V = -sy + V_1. \tag{25}$$

La première équation, donnée page 8, reste toujours (1)

$$dx = k y\, dt.$$

Quant à la seconde, observons que le poids d'acide contenu dans le liquide au temps t est Vy; le poids d'acide consommé pendant le temps dt est donc $d(Vy)$; or ce poids est au poids $S\,dx$ de gaz dégagé pendant le même temps dans le rapport $np : P$; donc

$$\frac{d(Vy)}{S\,dx} = -\frac{np}{P}. \tag{26}$$

Remplaçons dans cette équation V par sa valeur (25) et dx par sa valeur (1), il vient

$$d(-sy^2 + V_1 y) = -\frac{np\,S\,k}{P}\, y\, dt$$

ou

$$-2s\,dy + V_1 \frac{dy}{y} = -\frac{np\,S\,k}{P}\, dt$$

et, en intégrant,

$$V_1 l \frac{y_0}{y} - 2s(y_0 - y) = \frac{np\,S\,k}{P}\, t$$

puis

$$k = \frac{P}{np\,S\,t}\left[\frac{V_1}{M}\log\frac{y_0}{y} - 2\frac{V_1 - V_0}{y_0}(y_0 - y)\right]. \tag{27}$$

Pour appliquer cette formule, il faut calculer V_1 et y. Si d_0 est le poids du centimètre cube de liquide acide de concentration y_0, calculé comme il est dit dans la note de la page 43, le poids total du liquide $V_0 d_0$ se partage en $V_0 y_0$ grammes d'acide et $V_0(d_0 - y_0)$ grammes d'eau. Après épuisement complet, un poids $2p$ d'acide engendre un poids π de sel calcique et un poids π' d'eau

(π et π' étant respectivement les poids moléculaires de ces deux corps), de sorte que le poids $V_0 y_0$ d'acide engendrera

$$\frac{V_0 \pi y_0}{2p} \text{ gr. de } CaCl^2 \qquad \text{et} \qquad \frac{V_0 \pi' y_0}{2p} \text{ gr. de } H^2O.$$

Le liquide, après épuisement, pèsera

$$V_0(d_0 - y_0) + \frac{\pi + \pi'}{2p} V_0 y_0.$$

Son titre en $CaCl^2$ sera

$$r_1 = \frac{100 \pi y_0}{y_0(\pi + \pi' - 2p) + 2pd_0}. \tag{28}$$

A l'aide des Tables de densité on pourra chercher le poids d_1 de 1^{cc} d'une telle solution; on aura alors

$$V_1 = \frac{V_0}{2pd_1} [y_0(\pi + \pi' - 2p) + 2p d_0]. \tag{29}$$

Il reste à calculer la concentration finale y. M. Boguski, dans son Tableau, donne le poids total de l'acide contenu dans le liquide employé, au commencement et à la fin de l'expérience; désignons ces poids par Y_0 et Y, et soit V le volume inconnu du liquide à la fin de l'expérience. On a d'abord $y_0 = \frac{Y_0}{V_0}$. Pour déterminer y et V on a les deux équations

$$Y = Vy,$$
$$V = -sy + V_1;$$

on en déduit

$$\frac{V_1 - V_0}{y_0} y^2 - V_1 y + Y = 0. \tag{30}$$

De là, on tirera y (1).

---

(1) Si l'on avait supposé V constant, on aurait eu

$$k = \frac{P}{nSpt} \frac{V_0}{M} \log \frac{y_0}{y'}, \tag{3}$$

formule dans laquelle y' représente la concentration finale obtenue en

Appliquant ces formules aux expériences nos 5 et 19 de M. Boguski, on obtient :

	N° 5.	N° 19.
Y_0	66,6873	17,2279
Y	64,5926	13,4821
t	1	6
d_0	1,06134	1,01619
r_1	17,428062	5,024995
V_1	503,176132	500,192723
γ	0,1291593	0,0269619
k	0,147986	0,189461
k (volume constant)	0,147971	0,189452

Influence de la température.

M. Spring a trouvé que les vitesses moyennes d'une même phase dans des réactions se passant à 15°, 35° et 55° sont sensiblement entre elles comme 1 : 2 : 4; il en a conclu que, probablement, la vitesse moyenne est liée à la température par une équation exponentielle, que l'on peut écrire

$$u_{q,T} = \alpha_q \cdot 2^{\frac{T}{20}}. \qquad (31)$$

Dans cette formule, $u_{q,T}$ représente la vitesse moyenne de la $q^{ième}$ phase, si T est la température à laquelle la réaction a lieu ; α_q est un coefficient, constant pour une même phase quelle que soit la température, mais variant d'une phase à l'autre.

La formule (15), page 24, nous donne la valeur de k

---

supposant V constant, c'est-à-dire $\gamma' = \frac{Y}{V_0}$. En comparant cette valeur de k à celle qui est donnée par l'équation (27), on voit que $\frac{V_1}{M} \log \frac{\gamma_0}{\gamma}$ est plus grand que $\frac{V_0}{M} \log \frac{\gamma_0}{\gamma'}$ parce que $V_1 > V_0$ et $\gamma < \gamma'$; mais, comme on soustrait toujours quelque chose dans la parenthèse, vu que $V_1 - V_0 > 0$, on ne peut dire *a priori* si la valeur k obtenue à l'aide de la formule (27) est plus grande ou plus petite que celle tirée de la formule (3).

tirée de la $q^{\text{ième}}$ phase en fonction de la vitesse moyenne de cette phase :

$$k_{q,T} = A\lambda_q u_{q,T}$$

ou, après remplacement,

$$k_{q,T} = A\lambda_q \alpha_q . 2^{\frac{T}{20}}. \tag{32}$$

Pour la $q^{\text{ième}}$ phase de la réaction se passant à une autre température T′, on aurait de même

$$k_{q,T'} = A\lambda_q \alpha_q . 2^{\frac{T'}{20}};$$

d'où

$$k_{q,T} = k_{q,T'} . 2^{\frac{T-T'}{20}}. \tag{33}$$

La formule (33) prouve que, si $k_{q,T'}$ est constant quel que soit q, $k_{q,T}$ le sera aussi ; or, comme les expériences faites à 15° ont prouvé que $k_{q,15}$ est une constante quelle que soit la phase considérée, il en résulte que $k_{q,T}$ est aussi une constante pour toutes les phases de la réaction se passant à la température T. En autres termes :

« La vitesse d'attaque est proportionnelle à la concentration de la liqueur acide, quelle que soit la température à laquelle on opère. »

Observons à présent que, quoique λ_q et α_q varient d'une phase à l'autre, leur produit est une constante, vu que la valeur de $k_{q,T}$ donnée par la formule (32) et tirée de n'importe quelle phase de l'expérience doit être la même. La constante $A\lambda_q\alpha_q$ se détermine en appliquant la formule aux expériences à 15°, pour lesquelles nous avons vu que $k = 0,2$; on obtient

$$A\lambda_q\alpha_q = \frac{2^{\frac{1}{4}}}{10} = 0,11892$$

et

$$k_T = 0,11892 . 2^{\frac{T}{20}} \tag{34}$$

ou

$$\varphi_T = 0,11892.\ 2^{\frac{T}{20}} y. \tag{35}$$

Revenons aux expériences de M. Boguski. Elles ont été faites à une température d'environ 20°, tandis que celles de M. Spring, qui ont servi de terme de comparaison, ont été effectuées à 15°. Nous avons fait observer (p. 35 de ce travail) que, dans le calcul de k correspondant aux températures de 35° et 55°, il faudrait tenir compte du changement de volume du dissolvant, car une petite variation dans le volume V entraîne des différences sensibles dans la valeur de k.

Si cependant on fait abstraction de cette variation et que l'on admette que la formule (33) puisse être appliquée aux températures intermédiaires entre celles qui ont servi à l'établir, on trouve que la valeur de k obtenue par M. Boguski serait beaucoup trop faible comparée à celle de M. Spring. En effet, la formule (33) donne

$$k_{15} = \frac{k_{20}}{2^{\frac{1}{4}}} = 0,840896\, k_{20};$$

donc, au lieu de

$$k_{20} = 0,1884,$$

on aurait

$$k_{15} = 0,1584.$$

Observations sur la formule qui relie la vitesse moyenne à la température.

La formule de M. Spring peut s'écrire

$$u = a.\ 2^{\frac{T-15}{20}}, \tag{36}$$

dans laquelle u est la vitesse moyenne d'une phase quelconque de la réaction effectuée à la température T et a la vitesse moyenne de la même phase dans la réaction effectuée à 15°.

Cependant les observations de M. Spring paraissent d'abord mieux conformes à la formule parabolique

$$u = a(0{,}001\,T^2 + 0{,}775). \tag{37}$$

En effet, cette dernière formule donne :

$$\begin{aligned} &\text{Pour } T = 15 \ldots\ldots\ldots\ u_{15} = a \\ &\quad\text{»}\quad T = 35 \ldots\ldots\ldots\ u_{35} = 2a \\ &\quad\text{»}\quad T = 55 \ldots\ldots\ldots\ u_{55} = 3{,}8a, \end{aligned}$$

puis

$$\frac{u_{35}}{u_{15}} = 2 \qquad \text{et} \qquad \frac{u_{55}}{u_{35}} = 1{,}90;$$

or, M. Spring a trouvé pour ces rapports 2,05 et 1,90. On voit que la concordance est, pour ainsi dire, absolue ; malgré cela, nous pensons que la formule de M. Spring est plus probable, pour les raisons suivantes :

1° La formule (37) exige que la vitesse soit un minimum à 0° ; or il semble *a priori* que la vitesse doit être indéfiniment décroissante avec T ;

2° Lorsqu'on prend le volume V de solution acide ayant pour concentration $y_0 = 0{,}05$ et qu'on le chauffe à 55°, le liquide se dilatant, on a en réalité un liquide acide d'une concentration un peu inférieure à 0,05.

Calculons la variation de vitesse moyenne qui résulte de ce changement de volume. Si Δ est l'augmentation de volume de 1^{cc} de liquide lorsqu'on le porte de 15° à 55°, le volume V devient $V(1+\Delta)$ à 55°. En outre, comme le poids d'acide est resté le même, la concentration initiale devient $\frac{y_0}{1+\Delta}$.

La formule (9′) de la page 19 donne, en y remplaçant St_q par $\frac{25}{u_q}$,

$$k = 2{,}4\,\frac{PV}{npM}\,u_q \log\frac{y_{q-1}}{y_q}.$$

C'est en employant un volume $V(1+\Delta)$ et un liquide

de concentration $\frac{\gamma_0}{1+\Delta}$ que M. Spring obtient les vitesses moyennes u_q données dans son Mémoire. Comparons l'expérience ainsi effectuée à celle dans laquelle on emploierait un volume V, de concentration γ_0 à 55°; dans ce cas, la vitesse moyenne serait u'_q, et c'est cette quantité qu'il s'agit de calculer. Après chaque dégagement de 25^{cc} de gaz, le poids d'acide consommé dans les deux expériences étant le même, le poids d'acide qui reste dans le liquide sera aussi le même ; mais, comme, pour avoir la concentration, on divise ce poids par le volume du liquide, il s'ensuit que la concentration au commencement d'une certaine phase de la première expérience sera $1+\Delta$ fois plus petite que celle qui correspond au commencement de la même phase de la seconde expérience : de sorte que le rapport $\frac{\gamma_{q-1}}{\gamma_q}$ est le même dans les deux phases correspondantes.

On aura donc respectivement pour les valeurs de k tirées des deux expériences

$$k = 2,4\,\frac{P}{npM}\,V(1+\Delta)u_q \log\frac{\gamma_{q-1}}{\gamma_q}$$

et

$$k' = 2,4\,\frac{P}{npM}\,V\,u'_q \log\frac{\gamma_{q-1}}{\gamma_q}.$$

Or k doit rester le même, vu qu'il est constant pour une même température : donc

$$u'_q = u_q(1+\Delta). \tag{38}$$

Cette formule prouve que les vraies valeurs des vitesses moyennes à 55° sont un peu supérieures à celles que M. Spring a trouvées par l'expérience ; en tenant compte de cette correction, on s'approche donc de la forme exponentielle.

En appelant toujours a la vitesse moyenne à 15°, on aura

$$u_{55} = 3,8\,a(1+\Delta) \quad (1). \tag{39}$$

Observons, pour finir, qu'à 55° le dégagement de CO^2 pourrait bien entraîner un peu de l'HCl dissous et diminuer ainsi la concentration du liquide.

Il serait à désirer que l'habile physicien fît quelques mesures, pour confirmer cette loi si importante, en opérant à des températures intermédiaires entre celles auxquelles il a opéré, ainsi qu'à des températures inférieures à 15°.

A 0° la vitesse moyenne sera

$$u_0 = \frac{a}{2^{0,75}} = 0,5946\,a,$$

tandis que la forme parabolique exigerait $u_0 = 0,775\,a$.

NOUVELLE MÉTHODE POUR LA MESURE DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES SELS FONDUS;

PAR MM. E. BOUTY ET L. POINCARÉ.

I. Les résistances électriques des sels fondus sont encore peu connues : les seules mesures absolues que l'on possède à ce sujet sont dues à M. Foussereau (2). Dans son

(1) Il est cependant à prévoir que la correction ne fera pas monter à $\frac{1}{4}$ le multiplicateur de a; il faudrait en effet, pour cela, que $\Delta = \frac{1}{19}$; or, de l'eau à 15° ne se dilate, lorsqu'on la porte à 55°, que d'environ $\frac{1}{71}$ de son volume, et probablement le liquide acide se dilatera d'une fraction peu différente.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. V, p. 355.

Mémoire *Sur la conductibilité des corps isolants*, il a étudié, au-dessous de 350°, la résistance de quelques sels aisément fusibles.

A cet effet, M. Foussereau emploie un tube à quatre branches verticales, a, b, c, d, renfermant respectivement des électrodes principales et des électrodes parasites en platine; les branches internes b et c communiquent avec la branche cylindrique horizontale h par des trous capillaires o, o'; ceux-ci déterminent les plans équipotentiels, normaux à l'axe du tube h, entre lesquels se trouve comprise la résistance à mesurer. Un condensateur est intercalé dans le circuit des électrodes b et c et de l'électromètre; le tube $abcd$ est maintenu à température constante au moyen d'un bain du sel fondu sur lequel on opère.

Ce procédé demande, pour conduire à de bons résultats, de grandes précautions; il est d'une application assez difficile, et l'approximation des mesures ne dépasse pas $\frac{1}{20}$, d'après M. Foussereau.

II. Nous nous sommes demandé si l'on ne pouvait obtenir des résultats plus précis, en appliquant, avec quelques modifications, au cas des sels fondus, la méthode employée précédemment par l'un de nous (1), pour la mesure de la résistance électrique des solutions salines. Cette méthode consiste essentiellement à prendre, au moyen de flacons électrodes, la différence de potentiel entre les extrémités d'une colonne capillaire de liquide, contenue dans un tube enroulé et terminé par des entonnoirs. Ce tube est maintenu à température constante dans un bain isolant.

Si l'on veut appliquer directement cette méthode aux sels fondus, par exemple entre 300° et 500°, on est arrêté par de graves difficultés.

On a d'abord à écarter les dérivations du courant prin-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III, et *Journal de Physique*, 2e série, t. III.

cipal, qui se produisent à haute température, à travers l'épaisseur du verre, devenu bon conducteur. Dans une de nos expériences relative à l'azotate de potasse, le tube à résistance T était chauffé vers 350° dans un bain du même sel, contenu dans un creuset de fer *c*. Si, après avoir mis en place les électrodes *a* et *b* et mesuré l'intensité du courant, on enlève l'électrode *b* et qu'on l'attache au creuset *c*, l'intensité extérieure est à peine modifiée. Le courant qui passe alors de *a* en *c*, à travers l'épaisseur du verre de l'entonnoir A, possède donc une intensité sensiblement égale à la somme des intensités : 1° du courant qui traversait le tube à résistance; 2° du courant dérivé à travers la double épaisseur du verre des entonnoirs A et B. Cette dérivation contribuait donc environ pour $\frac{1}{3}$ à l'intensité totale mesurée dans la première expérience. On ne peut d'ailleurs songer à employer un bain d'huile ou de toute autre substance organique isolante, qui serait décomposée à des températures aussi élevées.

En second lieu, les flacons électrodes ne peuvent être employés directement. Si on les remplace par des électrodes parasites en platine, on est gêné par les polarisations irrégulières que celles-ci contractent au courant des mesures, et la précision de la méthode est perdue.

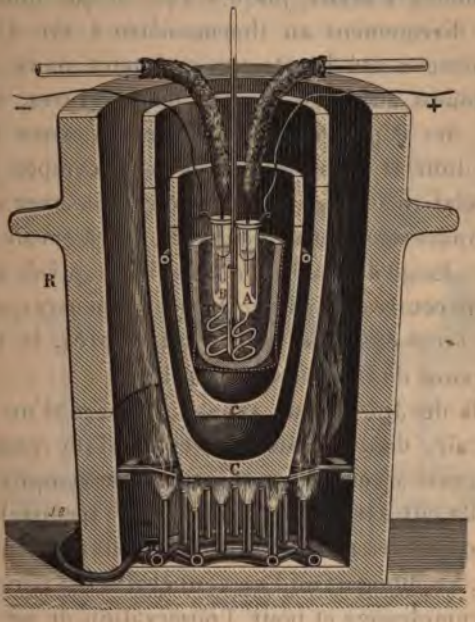
III. Pour obvier à ces difficultés, nous chauffons le tube à résistance au bain d'air et nous établissons la communication des flacons électrodes avec le sel fondu, par l'intermédiaire d'électrodes d'amiante, de disposition spéciale.

2° *Bain d'air.* — Le tube à résistance T (*fig.* 1) est de forme très ramassée; la hauteur de la partie capillaire, sur laquelle il est indispensable de maintenir une température uniforme, ne dépasse pas $4^{cm},5$. Ce tube est environné d'un sac en toile d'amiante et supporté par un panier P en toile métallique.

L'enceinte qui contient ce système se compose de deux creusets en fer forgé C et *c*, tous deux très massifs. Le

creuset intérieur *c* a 0^{m}, 11 de profondeur et pèse 1350^{gr}; il est prolongé par un entonnoir de tôle et soutenu par de petites cales mauvaises conductrices, à une distance moyenne de 0^{m}, 01 du creuset extérieur. Le creuset C pèse

Fig. 1.



plus de 5^{kg}; il est prolongé par un entonnoir cylindrique de cuivre épais, et présente une surface de chauffe d'environ 8^{dmq}. La flamme d'un paquet de becs Bunsen, dont on règle à volonté le débit, l'enveloppe complètement. Le tout est protégé contre le refroidissement par un fourneau en terre réfractaire R.

Dans ces conditions, la température à l'intérieur du creuset C décroît assez lentement de la base à l'ouverture, plus lentement encore à l'intérieur du creuset *c*. Il est facile de la maintenir invariable pendant la durée d'une mesure.

On ne saurait évidemment considérer la température

comme rigoureusement uniforme, dans l'espace occupé par la résistance liquide; mais on s'est assuré que sa variation, depuis le fond du tube jusqu'à la base des entonnoirs ne dépasse pas 7° à 8°.

Au-dessous de 390° nous avons employé un thermomètre à mercure divisé jusqu'à 400° et que nous avions comparé directement au thermomètre à air. Quand ce thermomètre a été longtemps maintenu dans un bain de sel fondu aux plus hautes températures, son zéro éprouve des déplacements permanents assez considérables et dont il est nécessaire de tenir compte. La correction relative à la tige doit aussi être faite avec soin; elle peut atteindre une dizaine de degrés. Le réservoir du thermomètre plonge dans un tube à essai, rempli de sel fondu et placé au centre du panier. On peut admettre que la température ainsi observée est à 1° ou 2° près, la température moyenne de la résistance liquide.

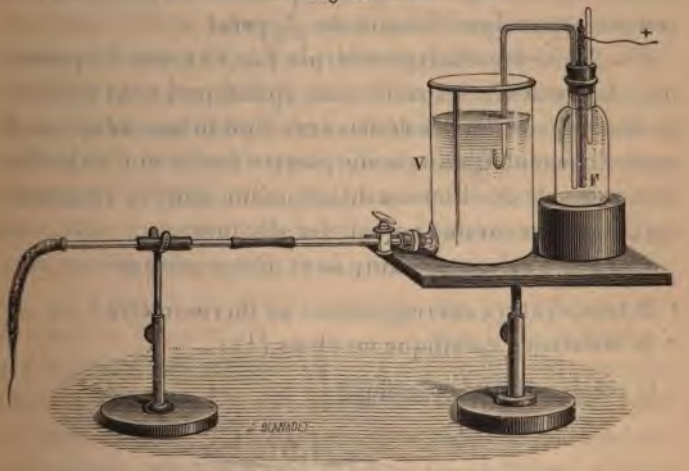
Au delà de 390°, nous avons fait usage d'un thermomètre à air, dont le réservoir cylindrique possède une hauteur égale à celle de la résistance et remplit presque l'intervalle entre les branches du tube T; il se prolonge par une tige capillaire recourbée, dont on ferme l'extrémité à la lampe, au moment où l'on veut évaluer la température. Pour le remplissage et pour l'observation de ce thermomètre, nous nous sommes soigneusement conformés aux prescriptions de Regnault.

2° *Électrodes d'amiante.* — Le tube d'un flacon électrode ordinaire F (*fig.* 2) plonge dans un vase isolé V, contenant une solution du sel que l'on étudie. Ce vase est muni d'un long tube à robinet, fermé par un gros tampon d'amiante dont l'extrémité filiforme pénètre dans l'entonnoir du tube à résistance T; l'amiante est donc imprégnée de dissolution saline à sa partie supérieure, de sel fondu à sa partie inférieure; on la maintient aisément à un degré constant d'humidité, par un réglage convenable de

la pression. Le fil terminal doit demeurer parfaitement flexible, sans que l'eau puisse arriver à l'intérieur du tube à résistance.

On ne peut cependant être certain d'avoir réalisé une symétrie parfaite : les deux fils d'amiante peuvent être inégalement humides, leur température peut aussi dif-

Fig. 2.



férer. Pour évaluer la somme des forces électromotrices parasites (thermo-électriques ou autres), qui s'introduisent par un défaut de réglage, nous avons volontairement exagéré celui-ci en supprimant l'écoulement d'un côté, forçant le feu outre mesure, etc. Dans les conditions les plus mauvaises, la force électromotrice développée entre les fils, en l'absence de tout courant dans l'appareil, a atteint au plus $0^{volt},013$; dans les conditions normales, elle ne dépasse jamais $0^{volt},001$.

Pour diminuer le plus possible les variations accidentelles de la polarisation et, par suite, de l'intensité du courant pendant une mesure, nous introduisons dans le circuit une force électromotrice et une résistance totale

assez considérables et nous attribuons aux électrodes la plus grande capacité possible ; nous employons des électrodes de platine platiné de 6^{cmq} à 7^{cmq} de surface. De petits entonnoirs de verre e, e' dont l'extrémité plonge dans le sel fondu, empêchent le contact des fils d'amiante et des électrodes de platine.

Grâce à ces précautions, les mesures de résistance sont d'une régularité parfaite ; elles peuvent être considérées comme approchées à moins de $\frac{1}{200}$ près.

IV. Voici les résultats fournis par l'azotate de potasse pur. Les valeurs des résistances spécifiques sont déduites de la comparaison des résistances d'un même tube rempli successivement d'azotate de potasse fondu et d'une solution normale de chlorure de potassium dont la résistance spécifique est connue en valeurs absolues.

Dans le Tableau suivant, nous désignons par

t la température correspondant au thermomètre à air ;

r la résistance spécifique en ohms (¹) ;

c la conductibilité spécifique $\frac{1}{r}$.

		C_t		
t.	r.	observé.	calculé.	Différence.
335,0	1,516	0,6574	0,6698	+0,0124
340,0	1,464	0,6830	0,6879	+0,0049
345,0	1,420	0,7042	0,7060	+0,0018
350,0	1,381	0,7241	0,7241	admis
355,0	1,346	0,7429	0,7422	—0,0007
360,0	1,314	0,7610	0,7603	—0,0007
365,0	1,284	0,7787	0,7784	—0,0003
370,0	1,255	0,7967	0,7965	—0,0002
375,0	1,227	0,8149	0,8146	—0,0003
380,0	1,200	0,8333	0,8327	—0,0006
385,0	1,175	0,8510	0,8508	—0,0002
390,0	1,151	0,8688	0,8689	+0,0001
433,5	0,971	1,0298	1,0264	—0,0034
513,0	0,780	1,2820	1,3141	+0,0321

(¹) De 335° à 390° les valeurs de r indiquées ont été relevées sur une courbe construite au moyen des observations.

Les valeurs calculées de c_t ont été obtenues par la formule

$$(1) \qquad c_t = 0{,}7241\,[1 + 0{,}005(t - 350)];$$

elles coïncident parfaitement avec les valeurs observées, sauf au voisinage immédiat du point de fusion t_1 et de la température t_2 à laquelle le sel commence à se décomposer.

Au delà de t_2, des bulles de gaz se produisent dans le tube dont la résistance apparente devient subitement énorme, d'où un procédé assez sensible pour déterminer la température à laquelle la décomposition commence.

Après nous être assuré, dans le cas de l'azotate de potasse, que l'application de la méthode ne souffre aucune difficulté, même au-dessus de 500°, nous avons opéré sur l'azotate de soude, mais dans un intervalle de température plus restreint (de 325° à 380°); les conductibilités sont représentées par la formule linéaire

$$(2) \qquad c'_t = 1{,}302\,[1 + 0{,}00497(t - 350)].$$

En comparant les formules (1) et (2), on voit que les valeurs absolues (1) des conductibilités diffèrent, mais le coefficient de variation avec la température est le même.

V. Nous nous sommes proposé de chercher, s'il est possible, de déduire la conductibilité électrique d'un mélange de sels fondus, sans action chimique, de la conductibilité supposée connue de chacun d'eux.

---

(1) La densité commune des deux azotates étant environ égale à 1,84 à 350°, le nombre d'équivalents par litre est, à cette température :

Pour l'azotate de potasse..... $\dfrac{1840}{101} = 18{,}22$

Pour l'azotate de soude..... $\dfrac{1840}{85} = 21{,}64$

Les *conductibilités moléculaires* sont donc respectivement

$$\frac{0{,}7241}{18{,}22} = 0{,}0397, \qquad \frac{1{,}302}{21{,}64} = 0{,}0602.$$

Ces deux nombres sont très sensiblement dans le rapport de 3 à 2.

Les mélanges d'azotate de potasse et d'azotate de soude nous ont paru aussi favorables à ce genre de recherches que pouvaient l'être les dissolutions salines étendues, étudiées antérieurement par l'un de nous : ces deux sels possèdent en effet des propriétés physiques très voisines. Nous avons trouvé, pour leurs densités rapportées respectivement à leur point de fusion, 1,86 pour l'azotate de potasse et 1,88 pour l'azotate de soude ; les coefficients de dilatation paraissent être les mêmes : en admettant pour leur valeur le nombre 0,00055, moyenne de plusieurs expériences, d'ailleurs assez peu précises, on trouve que les densités ramenées à une même température sont sensiblement identiques. D'après M. Foussereau, les coefficients de frottement interne à 340° rapportés à celui de l'eau à 15° sont respectivement 2,748 pour l'azotate de potasse, 2,008 pour l'azotate de soude. On peut donc espérer que la conductibilité des mélanges de ces deux sels obéira à une loi simple.

Nous avons reconnu que le coefficient de variation de la conductibilité avec la température est le même pour l'azotate de potasse et l'azotate de soude : il est donc naturel de supposer qu'il sera aussi le même pour leurs divers mélanges.

Soient p et q les poids d'azotate de potasse et d'azotate de soude mêlés ; puisque les densités sont identiques, $\frac{p}{p+q}$ et $\frac{q}{p+q}$ représentent à la fois la composition en poids et la composition en volume du mélange. Il y avait lieu de chercher si la conductibilité c_t'' du mélange entre 300° et 400° pourrait être calculée par la formule

$$(3) \qquad c_t'' = \frac{0{,}7241\,p + 1{,}302\,q}{p+q}\,[1 + 0{,}005(t - 350)],$$

représentant la moyenne des conductibilités c_t et c_t'.

Nous avons étudié huit mélanges, et, chaque fois qu'il

a été possible, nous avons étendu nos expériences à un intervalle de température assez large pour vérifier la constance du coefficient de variation avec la température.

Pour résumer les résultats obtenus dans un Tableau unique, nous nous bornerons à indiquer la température moyenne, et rapportée au thermomètre à air, de chaque série d'observations, les valeurs moyennes des conductibilités c''_t observées et calculées et leurs différences absolues et relatives.

Composition			c''_t		Différences	
p.	q.	t.	observée.	calculée.	absolue.	relative.
,9144	0,0855	346,6	0,799	0,760	—0,039	—0,052
,8	0,2	332,8	0,754	0,768	+0,014	+0,019
,7142	0,2857	343,3	0,823	0,850	+0,027	+0,033
,543	0,456	344,9	0,961	0,963	+0,002	+0,002
,5 (1)	0,5	306,7	0,823	0,794	—0,029	—0,035
,393	0,606	321,3	0,911	0,921	+0,010	+0,012
,2857	0,7142	313,7	0,932	0,928	—0,004	—0,004
,2	0,8	336,7	1,060	1,109	+0,049	+0,047
			Moyenne.....			+0,0028

Les différences relatives atteignent parfois $\frac{1}{20}$, mais n'offrent aucun caractère systématique. La différence moyenne entre le calcul et l'observation ne dépasse pas $\frac{1}{350}$. Si l'on tient compte des complications que l'on rencontre dans ces mesures à températures élevées pour relier une série à une autre, on trouvera l'accord entièrement satisfaisant.

Les résultats très simples de ce premier travail semblent pouvoir servir de base à des recherches ultérieures sur les mélanges de corps de propriétés physiques très différentes ou susceptibles de réagir chimiquement.

(1) Le mélange à poids égaux et les mélanges plus riches en soude se décomposent à des températures relativement peu élevées ; les températures moyennes qui s'y rapportent sont donc nécessairement assez basses.

ÉNERGIE ET VISION (¹);

PAR M. S.-P. LANGLEY.

TRADUIT PAR M. CHARLES BAYE.

La luminosité (*luminosity*) des divers rayons du spectre augmente proportionnellement à la chaleur dans ces rayons, et ce n'est là, en vérité, qu'une autre manifestation de la même énergie; mais, tandis que ce fait est très familier, un certain nombre de physiciens, j'ai eu récemment l'occasion de le faire observer, ne veulent pas reconnaître qu'une seule et même quantité d'énergie peut produire des effets optiques totalement différents selon la longueur de l'onde qui présente cette énergie.

Je n'aurais peut-être pas pensé qu'il y eût lieu de faire cette dernière remarque, s'il n'avait paru dans un récent numéro des *Wiedemann's Annalen* un Mémoire de H.-F. Weber sur l'*émission de la lumière,* dans lequel l'auteur suppose tacitement que la luminosité d'une couleur est proportionnelle à l'énergie qui la produit, hypothèse qu'il est surprenant de trouver dans un Mémoire d'un si grand mérite général et d'un si grand intérêt.

Cette méprise a été signalée dans un autre article du même numéro de cette Revue par le professeur F. Stenger, lequel a fait observer que l'hypothèse de M. Weber ne cadrait pas avec les investigations de l'auteur du présent Mémoire. Ayant constaté qu'une telle méprise pouvait se produire aujourd'hui encore, j'ai été conduit à revenir sur ce sujet et à observer avec quelque surprise que, dans tous les ouvrages de Physique à ma connaissance,

(¹) Mémoire dont un abrégé a été lu devant la *National Academy of Sciences.* Extrait de l'*American Journal of Science,* tome XXXVI, novembre 1888).

il n'y avait pas d'exposé exact, ou même approximativement exact, des effets respectifs produits sur l'œil par une quantité donnée d'énergie provenant des diverses parties du spectre. C'est pourquoi, au cours des mois derniers, j'ai repris l'étude expérimentale de ce sujet, en me proposant spécialement de réunir les éléments de cet exposé.

Il nous faudra évidemment deux séries corrélatives d'expériences : la première pour déterminer la quantité d'énergie dans chaque rayon ; la seconde pour montrer l'effet visuel correspondant.

Pour la première de ces séries, puisque l'énergie ne se montre qu'à travers des milieux absorbants qui la déguisent plus ou moins, nous devons choisir la manifestation qui la déguise le moins, et, à cet égard, le phénomène thermique est, sans comparaison, le premier ; car la *chaleur* dispersée par un prisme de verre et manifestée par un appareil thermométrique, recouvert d'une couche épaisse de noir de fumée, est approximativement proportionnelle à l'énergie elle-même sur toute la longueur du spectre visible.

Pour ces premières expériences, ou expériences thermiques, desquelles il est facile de déduire l'énergie d'une façon sensiblement exacte, nous nous appuierons principalement sur un travail détaillé, exécuté ici il y a quelque temps et déjà publié, dans lequel on se sert du bolomètre pour trouver, en fonction de l'absorption par le noir de fumée, les quantités relatives d'énergie solaire dans diverses longueurs d'onde à travers le spectre visible et un peu au delà, travail qui a été complété par une recherche du même genre se rattachant au sujet qui nous occupe actuellement.

Notre seconde série d'expériences consistera en une récente série parallèle de déterminations photométriques, relatives à la lumière solaire, effectuées aux mêmes longueurs d'onde que les mesures thermiques et qui, nous pouvons le dire, donnent cette énergie en fonction de ce

qu'il me sera peut-être permis d'appeler provisoirement l'*absorption rétinale* (*retinal absorption*).

Or la surface recouverte d'une couche épaisse de noir de fumée et la rétine, cet écran dont la nature a pourvu notre œil, exercent toutes deux une absorption sélective; mais la première, qui produit dans ce cas une absorption presque totale, exerce cette sélection si faiblement que nous pouvons provisoirement la négliger dans le spectre visible et considérer l'effet bolométrique comme étant proportionnel ici à l'énergie elle-même.

Il est évident que ces deux séries une fois faites et réduites dans les deux cas au spectre normal nous donneraient, pour tout œil humain individuel, le moyen d'exprimer l'effet visuel en fonction de l'énergie absolue. On sait que l'effet visuel varie très faiblement avec la quantité absolue de cette énergie, au moins si nous admettons l'influence physiologique de ce qu'on a appelé la *couleur de la clarté* (*the color of brightness*); mais, pour les lumières relativement faibles qui ont été employées, cet effet physiologique semble être presque négligeable, et il est, pour ainsi dire, immatériel dans les limites de l'expérience, quelque unité d'énergie que nous prenions.

L'objet de ces expériences est donc de prendre une quantité constante d'énergie, de la déployer dans différentes parties du spectre, réellement ou virtuellement, et d'observer dans quelle proportion les effets optiques ou visuels de cette quantité fixe d'énergie varient selon la longueur de l'onde qui l'apporte.

Les meilleures méthodes pour effectuer les mesures qui assurent cette constance sont les méthodes thermiques, et le prisme est, en somme, bien plus convenable pour les effectuer que le réseau; il n'en est pas moins désirable de les réduire toutes à ce qu'elles auraient été si on les avait prises directement dans le spectre normal. Les mesures prises par l'auteur, déjà publiées et citées plus loin, four-

nissent le moyen d'opérer cette réduction d'une manière précise. Elles montrent que l'énergie n'est pas également distribuée, même dans le spectre normal, tant s'en faut, et que, selon qu'elle varie d'une partie du spectre à l'autre, nous devons, pour la maintenir absolument constante, agrandir l'orifice par lequel elle est admise si elle est faible, ou rétrécir cet orifice si l'énergie est forte, ou opérer de toute autre façon. Il vaut mieux, du reste, la faire entrer par une ouverture invariable et se servir du Tableau ci-joint, en vue de faire la correction nécessaire pour les irrégularités réelles. N'oublions pas que nous parlons maintenant d'énergie absolue, non des effets physiologiques de l'énergie sur l'organe de la vision, que nous appelons *lumière;* et c'est à la valeur de cette énergie absolue pour différentes longueurs d'onde dans le spectre normal que se rapporte le Tableau ci-joint. Ce Tableau, qui donne l'énergie déduite d'expériences thermiques, repose sur des milliers d'observations qui toutes ont été prises lorsque le Soleil était haut, comme on dit, c'est-à-dire quand le Soleil était à plus de 30° au-dessus de l'horizon. Comme la distribution de cette énergie varie un peu de jour en jour, particulièrement dans le violet et au delà, nous avons complété le Tableau par une série d'observations directes; celles-ci ont été prises avec le bolomètre, le 6 avril 1888, au moyen du même prisme de verre que celui dont nous nous sommes servi dans le travail photométrique décrit plus loin. Comme ces observations concordent parfaitement avec les autres, il n'est pas nécessaire de les répéter.

TABLEAU I. — *Spectre normal.*

$\lambda =$	$0^{\mu},35$	$0^{\mu},38$	$0^{\mu},40$	$0^{\mu},45$	$0^{\mu},50$	$0^{\mu},55$	$0^{\mu},60$	$0^{\mu},65$	$0^{\mu},70$	$0^{\mu},75$	$0^{\mu},768$
Valeur =	1,8	3,7	5,3	11,9	17,3	20,7	21,9	22,2	21,4	20,7	20,2

Les indications du Tableau I se rapportent à la distri-

bution de l'énergie en fonction de l'absorption par le noir de fumée, c'est-à-dire en tant que *chaleur*. Essayons maintenant de la trouver en fonction de l'absorption par la rétine, c'est-à-dire en tant que *lumière*. On sait parfaitement que la photométrie des couleurs offre des difficultés spéciales. Mon expérience personnelle, après un long emploi du photomètre de Rumford pour comparer l'intensité relative des différentes lumières colorées, est très défavorable à cette photométrie; j'ai essayé aussi le photomètre de Bunsen avec des résultats presque aussi peu satisfaisants. J'ai expérimenté aussi avec l'ingénieux photomètre décrit par Masson (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIV, p. 129) : on fait tourner un disque de papier, divisé en secteurs noirs et blancs, avec une rapidité telle qu'il prend une teinte uniforme quand il est éclairé par la lumière colorée en question, mais que les secteurs réapparaissent quand il est éclairé par l'étincelle électrique. Il est évident que la réapparition des secteurs sous l'influence de l'étincelle dépendra de la nature de la lumière qui fournit l'illumination constante. Cet instrument, essayé, a semblé fournir de meilleurs résultats que les photomètres ordinaires; néanmoins, il est difficile de combiner l'application de cette méthode avec les appareils spéciaux qui vont être décrits. Je me suis donc décidé, après beaucoup d'essais, en faveur d'une méthode qui peut paraître plus grossière au premier abord, mais qui, je le crois, est préférable, pour le présent objet, à toutes les méthodes précédentes : je veux dire la détermination de l'intensité de lumière nécessaire pour qu'on puisse lire une Table de logarithmes ou discerner des caractères arbitraires quelconques.

Description de l'appareil.

Les mesures ont toutes été effectuées dans une chambre sombre, d'où avait été exclue toute lumière extérieure, sauf celle qui entrait par la fente du spectroscope.

La lumière, provenant du miroir du sidérostat M (*fig.* 1),

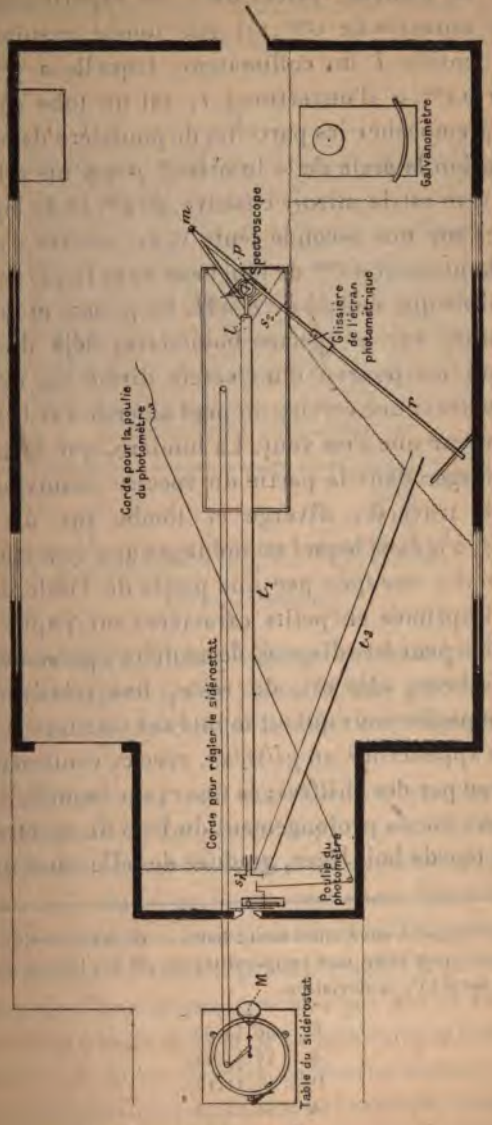


Fig. 1.

passe par une étroite ouverture du mur nord et tombe sur

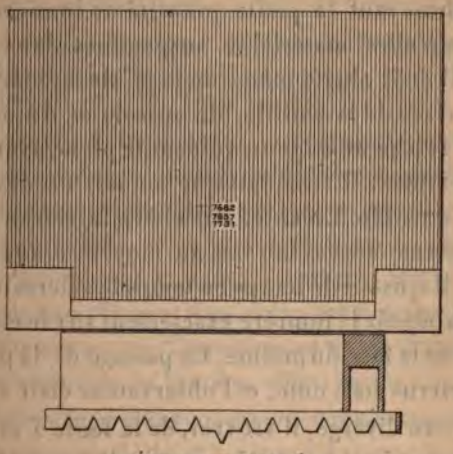
la fente s_1 (laquelle a des volets doublement mobiles, de 34^{mm} de hauteur, placés dans ces expériences à une distance normale de $0^{mm},1$); elle tombe ensuite sur la grande lentille l du collimateur, laquelle a $7^{m},55$ de foyer et $11^{cm},9$ d'ouverture; t_1 est un tube de papier destiné à empêcher les parcelles de poussière de produire une diffusion latérale de la lumière; p est un prisme de verre (¹); m est le miroir concave, de $1^{m},48$ de foyer, qui forme ici sur une seconde fente s_2 un spectre d'environ 7^{mm} de hauteur et 90^{mm} de longueur dans la partie facilement visible qui s'étend de A à H. Le prisme et le miroir sont montés sur le spectro-bolomètre, déjà décrit ailleurs, qui est pourvu d'un cercle divisé en 10″ d'arc. En manœuvrant ce cercle, on peut amener sur la fente s_2 toute couleur que l'on veut. La lumière, que le miroir a fait converger dans la partie du spectre recouvrant cette fente, la traverse, diverge et tombe sur un papier noir (*fig.* 2), dans lequel est ménagée une ouverture centrale, de 1^{cq}, occupée par une partie de Table de logarithmes imprimée en petits caractères sur papier blanc. Cette Table peut être disposée de manière à présenter différents nombres; elle est, du reste, fixe relativement à l'écran de papier noir qui est monté sur un support mobile que nous appellerons un *glisseur*, avec ce centimètre central occupé par des chiffres; la tige r, sur laquelle se meut le glisseur, est un prolongement du bras du spectroscope; c'est une tige de bois léger, graduée de telle sorte que l'on

(¹) Ses principales constantes sont : hauteur de face, $11^{cm},5$; largeur, $10^{cm},5$; tandis que, pour une température de 28° C., l'angle de réfraction est de 60°6′45″, la déviation

$$H = 46^{\circ}.45'.35''$$
$$b_1 = 44.45.55,$$
$$D_1 = 44.11.15,$$
$$A = 43.24.5,$$
$$\omega_1 = 41.34$$

peut apprécier la position du glisseur en centimètres, en touchant des nœuds dans l'obscurité. Le zéro de cette tige se trouve sur la fente 2, sur laquelle on projette le spectre.

Fig. 2.



Écran, grandeur $\frac{1}{3}$.

Il est nécessaire, faisons-le observer, que le carré de nombres soit petit, pour qu'on puisse le faire glisser à peu près jusqu'au sommet du cône de lumière et qu'il reste couvert par ce cône.

Il faut noter aussi qu'à une distance constante et dans une faible lumière ces petites figures peuvent être invisibles à l'œil nu, tout en étant distinctement visibles pour le même œil armé d'un verre grossissant. Pour deux yeux de différents foyers, la quantité de lumière qui permettra de lire les figures variera probablement. Il en résulte que les lectures d'une même personne qui aurait lu du commencement à la fin de la série ne seraient pas comparables entre elles, à moins qu'elles ne fussent toutes prises dans es mêmes conditions optiques, par exemple toutes à l'œil nu ou toutes avec des verres d'une certaine force.

Dans ces mesures, tous les observateurs se sont servis d'un verre grossissant de $4^{cm},7$ de foyer, et, en outre, deux observateurs qui étaient myopes portaient des lunettes corrigeant ce défaut de vision.

L'observateur était placé dans une chambre complètement sombre, sauf la petite quantité de lumière diffusée par les parcelles matérielles suspendues dans le rayon réfléchi; il était abrité même de la faible lumière diffusée par la surface de la lentille, du prisme et du miroir, au moyen du rideau noir qu'on voit sur le plan; avant d'effectuer les lectures, il attendait que son œil fût devenu parfaitement sensible. Un aide, en dehors du rideau, manœuvrait le cercle en s'éclairant au moyen d'une lanterne sourde, et il ajustait de temps en temps le sidérostat, de manière à maintenir la lumière exactement sur le centre de la lentille et de la face du prisme. Le passage de la plus légère touffe de cirrus était noté, et l'observateur était averti.

La lumière diverge, il est vrai, de la fente 2 et non d'un point; néanmoins, en ce qui concerne l'objet et les limites de nos expériences, ainsi que les positions limites de l'écran, le *cône de rayons,* mentionné plus haut, coïncide avec un cône géométrique suffisamment pour que, lorsque le glisseur est écarté de la fente, la diminution de la lumière puisse être considérée comme étant inversement proportionnelle au carré de la distance de la fente à l'écran. L'écran, dans sa position la plus rapprochée, est à $0^m,20$ de la fente; dans sa position la plus éloignée, il est au delà de 3^m; nous pouvons donc diminuer la lumière de plus de $\left(\frac{300}{20}\right)^2$ ou de plus de 225 fois. Ce n'est cependant pas assez pour que l'on puisse comparer la lumière dans le vert jaune avec la lumière dans l'extrême rouge; la tige graduée n'étant pas assez longue pour donner ainsi les variations lumineuses voulues, nous avons introduit dans quelques-unes des mesures une roue de photomètre entre le miroir du sidé-

rostat et la fente éloignée s_1. Cette roue de photomètre est capable de réduire la lumière de 0,50 à 0,05 ou davantage; elle est plus complètement décrite dans les *Memoirs of the National Academy of Sciences*, t. III, *Memoir on the temperature of the Moon* (*Mémoire sur la température de la Lune*).

Il est donc possible, sans changer la fente, de faire varier la lumière de plus de $\frac{0,225}{0,05}$ ou de plus de 4500 fois sa valeur initiale. La fente s_1, par laquelle entre la lumière, a des volets à double mouvement, contrôlés par une vis micrométrique. Dans ces expériences, son ouverture normale était de $0^{mm},1$ pour la lumière comprise entre $\lambda = 0^{\mu},40$ (violet) et $\lambda = 0^{\mu},65$ (rouge); mais, pour des expériences complémentaires, elle a été ouverte jusqu'à 5^{mm}, de sorte que, en l'ouvrant ou en la fermant, nous avons une variation de lumière allant de 50 à 1.

Nous avons cependant maintenu constamment la fente à l'ouverture normale de $0^{mm},1$ jusqu'à ce que la principale série d'expériences eût été complétée, de manière à ne pas faire varier la lumière en essayant de la rétablir au moyen de la vis. Toutefois, si l'on admet que, pour tout prisme donné, transmettant un rayon donné quelconque, la lumière est sensiblement proportionnelle à la largeur de la fente (qui peut varier de 50 à 1), à la disposition de la lumière arrivant par la roue du photomètre, lumière qui peut varier de 20 à 1, et à peu près inversement proportionnelle au carré de la distance du glisseur à la fente s_2 (225 à 1), nous avons une variation possible de $50 \times 20 \times 225 = 225000$ à 1. Celle-ci, on le conçoit, n'a été employée que dans nos mesures supplémentaires.

Dans le Tableau suivant, toutes les observations, faites ou non avec la roue photométrique, ou avec une large fente, comme pour le cas des observations supplémentaires dans les portions les plus faiblement lumineuses

aux extrémités du spectre, ont été réduites à ces conditions normales :

Pas de roue photométrique;

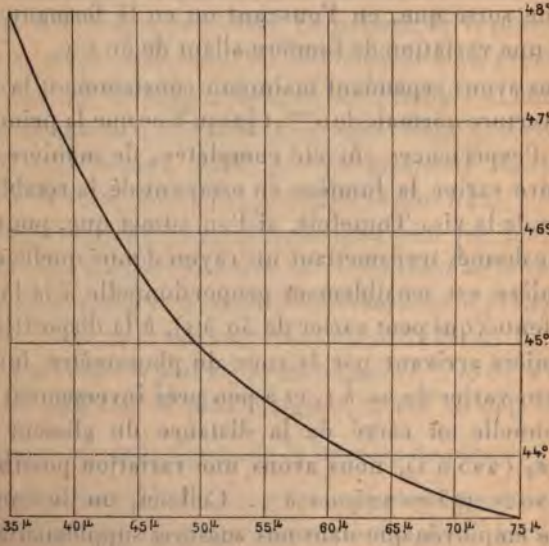
Fente s_1 ayant $0^{mm},1$ de largeur;

Fente s_2 ayant 1^{mm} de largeur;

Glisseur avec Table de logarithmes à 1^m de la fente s_2.

Chaque lecture des logarithmes dans le glisseur est faite lorsque certains nombres deviennent susceptibles d'être discernés dans la lumière en question; elle est la moyenne de trois observations indépendantes, prises consécutivement. Pour trouver la longueur d'onde au moyen du prisme, nous devons préparer un Tableau ou une construction graphique, déduits d'un examen du prisme spécial

Fig. 3.



employé et contenant la longueur d'onde qui correspond à la position de déviation minima de chaque rayon. La *fig.* 3 est une construction graphique, dérivée de nos propres observations des constantes du prisme employé,

et le Tableau II donne les valeurs approximatives des tangentes à la courbe au moyen de laquelle nous passons de l'échelle prismatique à l'échelle normale.

TABLEAU II.

Déviations approximatives et facteurs de réduction (tangentes) correspondant aux longueurs d'onde observées pour le grand prisme de Hilger.

Longueurs d'onde μ.	Tangentes à la courbe adoptées.	Déviations. ° ′
0,35	2,28	48. 0
0,38	1,94	47.10
0,40	1,73	46.42
0,45	1,27	45.42
0,50	0,88	44.58
0,55	0,62	44.28
0,60	0,46	44. 7
0,65	0,36	43.50
0,70	0,30	43.38
0,75	0,27	43.26
0,768	0,26	43.22

TABLEAU III.

Coefficients des réflexions par deux surfaces d'argent.

Longueurs d'onde..	0,35	0,38	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75
Proportion pour 100 réfléchie par deux surfaces.....	0,37	0,54	0,63	0,73	0,79	0,82	0,845	0,86	0,875	0,885
Facteur (réciproque) de réduction.....	2,70	1,85	1,59	1,37	1,27	1,22	1,18	1,16	1,14	1,13

Le Tableau III présente l'absorption sélective de l'argent, rapportée à une lame semblable à celle que l'on étend par le procédé de Martin sur la surface antérieure du verre, dans l'application ordinaire de ce métal sur verre. Ce Tableau a été dressé au moyen d'observations inédites faites par l'auteur avec le bolomètre, dans le courant de 1881. Pour la méthode d'après laquelle il a été

dressé, je renvoie le lecteur à la note en bas de cette page (¹). On verra, en examinant ce Tableau, qu'une telle pellicule d'argent exerce un pouvoir sélecteur considérable dans l'ultra-violet et même à l'extrémité du bleu, mais que son pouvoir sélecteur est moins considérable au fur et à mesure que la longueur d'onde augmente, et, en réalité, si l'on prolongeait ce Tableau, on verrait que le pouvoir de réflexion est encore augmenté pour les rayons infra-rouges. C'est principalement sur ces rayons infra-rouges qu'ont été faites, à cet observatoire, dans des précédentes recherches, nos mesures de chaleur radiante. En conséquence, nos mesures de la réflexion sélective dans l'ultra-violet, auxquelles relativement nous nous sommes peu arrêté, n'ont pas été répétées avec tout le soin que le sujet mérite, et nous recommandons aux personnes qui se livrent à l'étude de cette extrémité du spectre de déterminer d'une façon plus complète le pouvoir sélecteur qu'exerce l'argent dans cette région : c'est un champ d'études intéressantes, qui est encore ouvert à l'expérience.

Au moyen de cette construction graphique, qui est largement exacte pour notre but immédiat, et par l'emploi de la formule déjà décrite (*Memoirs of the national Academy*, t. II, p. 161), nous pouvons donc passer du spectre prismatique réellement observé à l'effet qui aurait été constaté dans un spectre véritablement normal; et c'est par l'emploi de ces constructions, fondées sur ces formules, qu'ont été obtenues les réductions finales données dans ce travail. On admet ici qu'aucun pouvoir sélecteur sensible

(¹) L'absorption sélective de l'argent a été déduite de mesures bolométriques que l'on a effectuées dans le spectre solaire avec un réseau de Rutherford : on produisait plusieurs réflexions successives de la lumière sur l'argent, avant de la laisser entrer dans la fente du spectroscope, et l'on déterminait successivement la variation d'intensité des différents rayons d'après le nombre de réflexions. Les observations ont été réduites par une formule logarithmique.

n'est exercé, soit par le prisme, soit par quelque autre portion de l'appareil.

Nous donnons maintenant un résumé des observations photométriques. Voici quels étaient l'état du ciel et les masses d'air approximatives :

30 *mars*. — Ciel d'un beau bleu; observateur, S. P. L.; temps, de 11^h40^m du matin à midi 45^m (5e heure du temps du méridien de Greenwich); masse d'air (1), $1^{atm},22$.

2 *avril*. — Ciel d'un bleu laiteux, avec des cumulus; observateur, F. W. V.; temps, de midi à 2^h après midi; masse d'air $1^{atm},19$.

3 *avril*. — Ciel bleu, avec des cumulus, meilleur que le 2; le ciel était meilleur dans la série de E. M. que dans celle de F. W. V., pendant laquelle il s'était formé un léger brouillard, à peine perceptible.

Ire série : observateur, E. M.; temps, de 11^h10^m du matin à midi 30^m; masse d'air, $1^{atm},18$.

IIe série : observateur, F. W. V.; temps, de 1^h15^m à 2^h30^m; masse d'air, $1^{atm},28$.

4 *avril*. — D'abord, ciel d'un beau bleu; après midi, bleu laiteux, par suite d'une légère fumée, mais encore assez beau.

Ire série : observateur, F. W. V.; temps, de 10^h25^m à 11^h55^m du matin; masse d'air, $1^{atm},23$.

IIe série : observateur, E. M.; temps, de midi 30^m à 1^h30^m après midi; masse d'air, $1^{atm},20$.

6 *avril*. — Ciel d'un beau bleu, parfaitement clair; observateur, F. W. V.; temps, de 10^h45^m du matin à midi 15^m; masse d'air, $1^{atm},18$.

16 *juin*. — Ciel d'un beau bleu clair; à partir de 1^h après midi, bandes de cirrus; observateur, B. E. L.; temps, de 11^h15^m du matin à 1^h45^m après midi; masse d'air, $1^{atm},05$.

2 *juillet*. — Ciel clair, excellent; observateur, B. E. L.

Ire série : temps, de 11^h25^m du matin à midi 15^m; masse d'air, $1^{atm},03$.

IIe série : temps, de midi 15^m à 1^h25^m; masse d'air, $1^{atm},02$.

---

(1) Par masse d'air on entend ici la masse d'air réellement traversée par les rayons solaires, l'unité étant la masse d'air avec un Soleil vertical au niveau de la mer.

vous donnons d'abord, dans le Tableau IV, les valeurs des mesures photométriques dans le spectre du prisme, réduites aux conditions normales énoncées plus haut.

TABLEAU IV

Présentant la sensibilité de l'œil pour la lumière, déduite du pouvoir de lire de l'impression fine.

Valeurs dans le spectre (non corrigées).

	$\lambda = 0^{\mu},35$.	$0^{\mu},38$.	$0^{\mu},40$.	$0^{\mu},45$.	$0^{\mu},50$.	$0^{\mu},55$.	$0^{\mu},60$.	$0^{\mu},65$.	$0^{\mu},70$.	$0^{\mu},75$.	$0^{\mu},768$.
S. P. L.											
30 mars.....	»	»	»	0,29	3,01	19,31	19,15	3,88	0,28	»	»
F. W. V.											
2 avril.....	»	»	0,13	9,89	57,94	113,3	15,14	1, 6	0,27	»	»
3 avril.....	»	»	0,30	9,88	154,2	167,9	26,91	1,99	0,43	»	»
4 avril.....	»	»	0,20	10,88	154,6	193,8	24,62	2,23	0,33	»	»
6 avril.....	0,0015(1)	0,017(1)	0,17(1)	»	»	»	»	2,32	»	0,005(1)	0,0012 (1)
Moyenne...	0,0015	0,017	0,20	10,25	122,25	158,33	22,22	1,90	0,34	0,005	0,0012
B. E. L.											
16 juin	»	»	0,24	30,60	157,2	217,0	36,98	3,39	0,17	0,001(1)	»
2 juillet.....	0,000(1)	0,003(1)	0,23	10,89	125,7	142,3	33,96	4,54	0,73	0,004(1)	»
2 juillet.....	»	»	0,34	35,38	186,1	158,7	70,16	5,98	0,75	»	»
Moyenne...	0,000	0,000	0,27	25,62	156,3	172,7	47,03	4,64	0,55	0,002	»
E. M.											
3 avril.....	»	»	0,35	30,60	100,1	146,1	49,82	5,85	1,46	»	»
4 avril.....	»	»	0,19	8,34	46,39	75,27	42,05	3,04	»	»	»
Moyenne...	»	»	0,27	19,47	73,25	110,69	45,94	5,45	1,46	»	»

(1) Verre bleu (au cobalt) sur la fente s_1.

Le Tableau V contient les valeurs finales, corrigées pour la perte de lumière provenant de la réflexion sur la surface de l'argent et réduites au spectre normal.

Tableau V.

Valeurs photométriques. Spectre normal.

	$\lambda = 0^{\mu},35$.	$0^{\mu},38$.	$0^{\mu},40$.	$0^{\mu},45$.	$0^{\mu},50$.	$0^{\mu},55$.	$0^{\mu},60$.	$0^{\mu},65$.	$0^{\mu},70$.	$0^{\mu},75$.	$0^{\mu},768$.
S. P. L.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
30 mars.....	»	»	»	0,50	3,36	14,61	10,40	1,62	0,096	»	»
F. W. V.											
2 avril.....	»	»	0,36	17,21	64,76	85,69	8,22	0,44	0,092	»	»
3 avril.....	»	»	0,81	17,18	172,4	127,0	14,61	0,83	0,15	»	»
4 avril.....	»	»	0,56	19,11	172,8	146,7	13,37	0,93	0,11	»	»
6 avril.....	0,0092(1)	0,062(1)	0,47(1)	»	»	»	»	0,97	»	0,0015(1)	0,0003 (1)
Moyenne...	0,0092	0,062	0,55	17,83	136,65	119,8	12,07	0,79	0,117	0,0011	0,0003
B. E. L.											
16 juin.....	»	»	0,65	53,23	175,7	164,2	20,07	1,42	0,058	0,0003(1)	»
2 juillet.....	0,000(1)	0,011(1)	0,63	18,95	140,5	107,6	18,44	1,90	0,25	0,0012(1)	»
2 juillet.....	»	»	0,94	61,56	208,0	120,0	38,09	2,50	0,26	»	»
Moyenne...	0,000	0,011	0,74	44,58	174,7	130,6	25,53	1,97	0,189	0,0008	»
E. M.											
3 avril.....	»	»	0,95	53,23	119,9	119,5	27,05	2,44	0,50	»	»
4 avril.....	»	»	0,52	14,51	51,84	56,94	22,82	1,27	»	»	»
Moyenne...	»	»	0,74	33,87	81,87	83,72	24,94	1,86	0,50	»	»

Dans ce Tableau nous avons d'abord les longueurs d'onde correspondant aux angles de déviation observés : ces valeurs s'étendent de $0^{\mu},35$ dans l'ultra-violet à $0^{\mu},77$ près de la raie A de Fraunhofer, sur la limite extrême du rouge visible. Il faut noter cependant que la plus grande partie des observations qui ont été prises, sans que la fente fût dérangée, s'étendent de $0^{\mu},40$ dans le violet foncé à $0^{\mu},70$ dans le rouge foncé. Les nombres correspondant à $0^{\mu},35$, $0^{\mu},38$, $0^{\mu},75$, $0^{\mu},77$ sont extrêmement difficiles à obtenir avec précision et sont donnés ici comme complément des autres.

Il y a quatre observateurs :

S. P. L., dont l'œil est un peu presbyte (de façon à rendre convenable l'emploi de verres convexes de $0^{m},50$ de foyer) et n'est pas sensible à une lumière très faible; à part cela, on croit que sa vue est à l'état normal.

F. W. V., myope, se servant de verre dont le foyer négatif est de $0^{m},14$. L'œil paraît être bien moins sensible au rouge qu'au violet. La rétine de cet œil manque un peu de pigment noir.

B. E. L., myope, se servant de verres dont le foyer négatif est de $0^{m},42$.

E. M., garçon de quinze ans, dont la vue est parfaite, autant que l'on sache.

On se rappellera que, dans tout ce Tableau, de $0^{\mu},40$ à $0^{\mu},70$, la lumière entre par une fente dont l'ouverture est constante. Si, dans ces conditions, on peut lire la Table de logarithmes lorsque le glisseur est à 1^{m} de la seconde fente s_2, la lumière sera représentée par 1; si on peut lire lorsqu'il est à 2^{m}, la lumière sera représentée par 4; à 3^{m}, par 9; et ainsi de suite. Cependant, la longueur du rouge ne dépasse guère 3^{m}, comme nous l'avons déjà expliqué; nous sommes donc obligés, pour les valeurs supérieures, d'introduire la roue photométrique. Par exemple, la lumière la plus intense observée par F. W. V était dans le vert jaune prismatique, correspondant à une lon-

gueur d'onde de $0^{\mu},55$; dans ce cas, on a noté 193,8. Si la tige avait été réellement prolongeable à l'infini, il aurait fallu éloigner le glisseur jusqu'à la distance d'environ 14^{m}. C'est pour éviter cet inconvénient que la roue photométrique a été interposée : la lumière a été réduite à $\frac{1}{20}$ et la distance réelle du glisseur à la fente s_2 a été, comme nous pouvons le voir facilement, $\sqrt{\frac{193,8}{20}}$, ou $3^{m},11$. La lumière la plus faible qui ait été mesurée ici, avec la fente normale, est celle observée par F. W. V., le 2 avril, à la longueur d'onde $0^{\mu},40$, qui est notée à 0,13, ce qui correspond à une distance de $0^{m},36$ de la fente s_2.

Pour expliquer clairement la manière dont nous passons du Tableau IV au Tableau V, prenons une observation particulière quelconque, par exemple celle déjà citée, du 4 avril, par F. W. V, à $0^{\mu},35$, de 193,8. En nous reportant, soit à la construction graphique, soit au Tableau I, nous trouvons que (pour $\lambda = 0^{\mu},55$) la valeur de la tangente égale 0,62 approximativement, et que

$$193,8 \times 0,62 = 120,16.$$

Notre Tableau montre que le facteur de réduction, pour deux surfaces d'argent, est 1,22 ; par conséquent, la valeur finale réduite devient

$$1,22 \times 120,16 = 146,6.$$

C'est ainsi que les valeurs qui, des Tableaux II et III, restent dans le Tableau V sont dérivées de celles en IV ; mais nous ferons remarquer ici que ces valeurs du Tableau V ne représentent pas encore ce que nous désirons, puisqu'elles ne correspondent, dans aucun sens exact, à une quantité constante d'énergie. Il est vrai qu'on pourrait le croire à première vue, puisqu'une quantité constante d'énergie solaire a pénétré réellement ou virtuellement, par la même

ouverture constante de la fente, pour les produire, et qu'elle a passé par une ouverture constante de la seconde fente; puisque enfin les valeurs du prisme employé sont réduites à celle du spectre normal; toutefois, comme l'auteur l'a montré, non seulement par des déductions théoriques d'après ce que l'on observe avec le prisme, mais par de très nombreuses mesures effectuées, dans le spectre normal, d'après un réseau, au moyen d'un bolomètre, l'énergie solaire est très inégalement distribuée dans le spectre normal lui-même (*voir* Tableau I).

Puisque les effets thermiques et les effets lumineux varient proportionnellement dans le même rayon, il faut remarquer que les valeurs du Tableau I fournissent, pour chaque longueur d'onde, un diviseur donnant, non seulement la chaleur, mais la *clarté* (*brightness*) qui aurait été observée si le prisme, en dispersant l'énergie qui est tombée sur lui, en avait fait retomber la même quantité sur une partie du spectre que sur l'autre partie; et c'est ainsi que nous finissons par obtenir les valeurs du Tableau VI.

TABLEAU VI.

Sensibilité de l'œil pour une constante quantité d'énergie de variable longueur d'onde.

	$\lambda = 0^{\mu},34$.	$0^{\mu},38$.	$0^{\mu},40$.	$0^{\mu},45$.	$0^{\mu},50$.	$0^{\mu},55$.	$0^{\mu},60$.	$0^{\mu},65$.	$0^{\mu},70$.	$0^{\mu},75$.	$0^{\mu},768$.
S. P. L.	»	»	»	0,042	0,194	0,706	0,475	0,073	0,004	»	»
F. W. V.	0,0051	0,0168	0,104	1,50	7,90	5,79	0,551	0,036	0,005	0,00007	0,00001
B. E. L.	0,000	0,0030	0,139	3,75	10,10	6,31	1,17	0,089	0,009	0,00004	»
E. M.	»	»	0,140	2,85	4,73	4,04	1,14	0,084	0,023	»	»
Moyenne (1)	0,0026	0,0149	0,128	2,70	7,58	5,38	0,954	0,070	0,012	0,00006	0,00001

(1) Les observations de S. P. L. sont ici omises de la moyenne.

On remarquera que nous n'avons pas introduit de correction pour absorption sélective dans la substance du prisme lui-même, attendu que cette absorption est absolument négligeable dans l'étendue limitée du spectre que nous sommes en train de discuter.

Ce Tableau présente l'effet relatif qu'exerce, sur des yeux très différents, une quantité donnée d'énergie sous forme de radiation de diverses longueurs d'onde.

Il existe des différences très considérables entre les différents observateurs, non seulement en ce qui concerne la sensibilité absolue de l'œil, mais aussi en ce qui concerne la capacité (*efficiency*) relative pour les différentes couleurs. Celle-ci paraît être, jusqu'à un certain point, une fonction de l'âge de l'observateur, si nous pouvons tirer une conclusion quelconque d'un aussi petit nombre de comparaisons, les yeux les plus jeunes étant bien plus sensibles aux rayons de plus courte longueur d'onde. Il est possible qu'en dehors de ce fait toute capacité insolite pour une partie spéciale du spectre soit contre-balancée par une incapacité pour une autre partie, incapacité qui, si elle était très prononcée, serait appelée *daltonisme*. Le professeur Maxwell, employant les couleurs du spectre pures, a formé du blanc en combinant 26,3 pour 100 de rouge avec 30,2 pour 100 de vert et 43,5 pour 100 de bleu (*Philosophical Transactions of the royal Society*, p. 79; 1860); dans une autre occasion, le même observateur, avec un appareil légèrement différent (*loco citato*, p. 74), a fait du blanc en mêlant 21,9 pour 100 de rouge avec 33,3 pour 100 de vert et 44,8 pour 100 de bleu. Les observateurs d'Allegheny, F. W. V., B. E. L. et E. M., avec lesquels cette expérience a été répétée, ont exigé de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{10}$ de rouge en moins et de $\frac{1}{6}$ à $\frac{1}{8}$ de bleu en plus que ce qu'il avait fallu à Maxwell : ces observateurs ont formé du blanc en mélangeant 20 pour 100 de rouge avec 30 pour 100 de vert et 50 pour 100 de bleu. Puisque, pour

former du blanc, il faut plus de la couleur pour laquelle l'œil est le plus sensible, ne pouvons-nous pas en inférer que le professeur Maxwell était un peu moins sensible au bleu que ces observateurs ; il faut se rappeler toutefois que l'intensité relative du bleu et du rouge dans le spectre solaire est capable de subir des fluctuations considérables, de sorte qu'il doit rester quelque incertitude dans les cas où il n'est pas possible de comparer directement les yeux des observateurs.

Nous avons choisi les résultats suivants, dus au capitaine Abney, pour les comparer avec les nôtres. Abney se servait d'une méthode photométrique différente. [Voir *Transmission of Sunlight through the Earth's atmosphere*, par le capitaine W. de W. Abney, R. E., F. R. S., dans les *Philosophical Transactions of the Royal Society*, t. CLXXVIII (année 1887), A., p. 274 à 276.] Nous avons réduit ses observations à l'échelle normale. D'après la moyenne de celles du 1er juillet, du 5 juillet et du 21 juillet 1866, faites avec une masse d'air moyenne de $1^{atm},33$, nous obtenons ces valeurs photométriques pour le spectre normal :

	$\lambda = 0^{\mu},40$	$0^{\mu},45$	$0^{\mu},50$	$0^{\mu},55$	$0^{\mu},60$	$0^{\mu},65$	$0^{\mu},70$
Lumière....	0,8	2,8	25,0	82,0	66,5	12,3	0,5

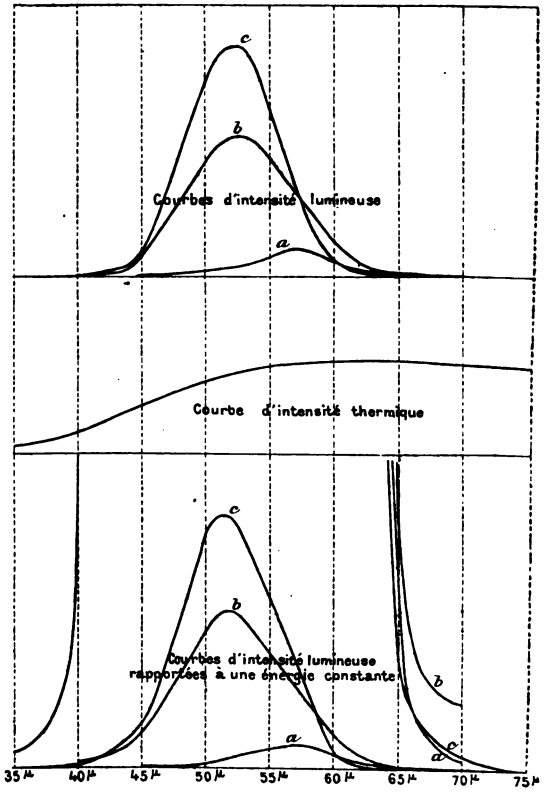
La forme générale de cette courbe concorde avec celle de S. P. Langley (courbe *a*, *fig.* 4), présentant un maximum de sensibilité près de $\lambda = 0^{\mu},57$. Les courbes de lumière de F. W. V. (courbe *c*, *fig.* 4) et de E. M. (courbe *b*, *fig.* 4) ont leurs maxima respectivement près de $\lambda = 0^{\mu},52$ et de $\lambda = 0^{\mu},53$.

Tout ce qui précède se rapporte aux effets lumineux *relatifs* produits par toute quantité d'énergie constante (modérée). Néanmoins, il peut être intéressant de faire un nouveau calcul et de déterminer la quantité réelle d'énergie, soit en chevaux-vapeur, soit en toute autre unité capable de nous

faire *voir*. Voici comment nous pouvons obtenir une estimation approximative de cette quantité d'énergie :

Les mesures actinométriques faites pendant le progrès des observations photométriques ont accusé une radiation solaire égale à $1^{Cal},5$ par centimètre carré et par minute.

Fig. 4.



La fente s_1, ayant $3^{cm},4$ de hauteur sur $0^{cm},01$ de largeur, a reçu la fraction 0,034 de cette quantité de chaleur. Le spectre visible de A à H renfermait, d'après les mesures opérées au moyen du bolomètre, 21 pour 100 environ de

l'énergie totale, l'absorption de l'infra-rouge inférieur par la grande épaisseur du verre dans le prisme étant considérable. Nous estimons que 20 pour 100 environ avaient été perdus par réflexion avant d'atteindre le bolomètre ; le spectre formé avait une longueur de 86^{mm}, de A en H. L'énergie *moyenne* qui passait à travers l'ouverture millimétrique de la fente s_2 était donc (dans ces limites et exprimée en chaleur)

$$1^{Cal},5 \times 0,034 \times 0,21 \times 0,8 \times \frac{1}{86},$$

ou approximativement $\frac{1}{10000}$ de calorie, soit 4000 ergs par minute.

A 1^m de la fente s_2, cette énergie se disperse sur une superficie illuminée de 28^{cq} ; le centimètre carré d'impression fine, étant placé sous un angle de 45° avec la direction du rayon, n'occupe guère que $\frac{1}{40}$ de cette superficie. Si une longueur de 1^{mm} du spectre normal reçoit une énergie moyenne de $\frac{1}{10000}$ de calorie par minute, la partie véritablement agissante de l'écran, consistant dans le petit carré d'impression fine, recevra $\frac{1}{400000}$ de calorie par minute à une distance de 1^m. Mais ceci est loin de donner la quantité d'énergie nécessaire pour produire la vision, puisque l'œil est capable de recevoir une impression visuelle distincte en moins d'une demi-seconde. Nous pouvons dire, par conséquent, qu'une énergie lumineuse de $\frac{1}{50000000}$ de calorie est suffisante pour permettre de voir distinctement le petit carré de chiffres dans la partie la plus brillante du spectre, même après l'immense perte de lumière qu'ont fait éprouver l'absorption et la diffusion dans le papier, perte qui peut se monter à $\frac{19}{20}$ de la totalité.

Il suffit même de moins de lumière pour donner simplement l'impression de la luminosité. La sensibilité de l'œil humain est, à vrai dire, si extraordinaire que la principale difficulté, pour mesurer le pouvoir de cet œil, est de trouver, pour réduire suffisamment l'intensité de la lumière

solaire, des procédés qui soient susceptibles d'une estimation numérique même approchée. Parmi de nombreux systèmes essayés, le suivant est celui qui a donné le résultat le plus digne de confiance.

En avant de la première fente, sur le trajet des rayons provenant du sidérostat, était placée une plaque de verre très légèrement fumée. Nous avions commencé par mesurer photométriquement le pouvoir de transmission de cette plaque pour différentes espèces de lumière, et nous avons trouvé qu'il était :

Pour la lumière violette	($\lambda = 0^{\mu},40$) de....	0,000210
» verte	($\lambda = 0^{\mu},55$) de....	0,000655
» rouge	($\lambda = 0^{\mu},65$) de....	0,002350

Nous avons ensuite interposé la roue photométrique, son ouverture étant quelquefois réduite jusqu'à ce qu'il ne passât que 2 pour 100 de la lumière reçue.

La fente était d'abord maintenue aussi près que possible de la largeur normale de $0^{mm},1$, mais elle était ensuite estimée de manière à bien assurer l'adaptation finale pour le *minimum visibile* sur la fente, car il était évident par essai que l'inexactitude imputable à la perte variable provenant de diffraction était petite, comparée avec l'incertitude inévitable résultant de l'observateur lui-même.

Finalement, nous obtenions la plus grande partie de la réduction nécessaire en réduisant l'ouverture de la lentille collimatrice au moyen d'une plaque de métal percée d'une petite ouverture dont la superficie, $0^{cq},00015$, était de 0,000003 de la superficie illuminée de la lentille. L'ouverture de l'œil humain, d'après la photographie de du Bois-Reymond (*voir* la Revue anglaise *Nature* du 3 mai 1888, p. 15), est d'environ $0^{cq},7$ quand l'œil est bien ouvert; c'est-à-dire, elle est donc la même que celle du disque de nombres raccourci préalablement employé. La dimension de la tache de lumière, à distance normale

au delà de la fente s_2, lorsque la petite ouverture se trouve au-dessus de la lentille collimatrice, est réduite à tel point que les deux tiers environ de la lumière entrent dans l'œil placé à 1^m en arrière de la fente de 1^{mm} sur laquelle se forme le spectre.

Les réductions suivantes de la lumière solaire ont été nécessaires pour donner une lumière qui s'approchât du *minimum visibile*, celui-ci étant non la plus petite lumière dont il soit possible de soupçonner l'existence, ou même dont l'existence soit raisonnablement certaine, mais une lumière dont on observe la disparition et la réapparition, quand elle est silencieusement cachée et découverte par un aide sans que l'observateur le sache.

L'observateur F. W. V. a trouvé les résultats suivants, rapportés au spectre normal employé dans le travail photométrique précédent :

La fraction de lumière violette normale (1) ($\lambda = 0^\mu,40$) exigée pour la vision nette $= 0,00021 \times 100 \times 0,000003 = 0,000000063$.

La fraction de lumière verte normale ($\lambda = 0^\mu,55$) exigée pour la vision nette $= 0,000655 \times 0,033 \times 0,000005 = 0,000000000655$.

La fraction de lumière écarlate normale ($\lambda = 0^\mu,65$) exigée pour la vision nette $= 0,00235 \times 2 \times 0,000003 \times 0,000000141$.

La fraction de lumière cramoisie normale ($\lambda = 0^\mu,75$) exigée pour la vision nette $= 10 \times 0,000003 = 0,00003$.

Les mesures ont été effectuées, le 3 et le 11 juillet, le ciel étant d'un bleu laiteux assez beau et le Soleil à une heure du méridien.

En admettant que l'énergie par millimètre du spectre normal fût de $0^{Cal},000001$ par demi-seconde pour les longueurs d'onde $0^\mu,55$ et $0^\mu,75$, nous avons, d'après le Tableau I :

---

(1) Par *lumière normale*, on entend ici la lumière dont la largeur de A à H, dans 1^{mm} du spectre normal, était de 86^{mm}.

Pour $\lambda = 0^{\mu},40$, énergie = $5,3 : (20,7 \times 1000000^{cal})$,
Pour $\lambda = 0^{\mu},65$, énergie = $22,2 : (20,7 \times 1000000^{cal})$.

Au moyen de ces résultats, nous réduisons chacune des valeurs ci-dessus en mesure absolue. Voici ce que nous obtenons ainsi pour la valeur maxima du

Minimum visibile.

		Réciproque de		
		cal		ergs
Violet.....	$0^{\mu},40$	630000000000	=	1500000
Vert.....	$0^{\mu},55$	1500000000000000	=	360000000
Écarlate.....	$0^{\mu},65$	660000000000	=	1600000
Cramoisi.....	$0^{\mu},75$	33000000000	=	780

Exprimons ces valeurs en fractions de cheval-vapeur, nous avons :

Minimum visibile.

	chev.-vap.
Violet.....	$0^{\mu},40 = 0,000000000000000018000$
Vert.....	$0^{\mu},55 = 0,000000000000000000075$
Écarlate.....	$0^{\mu},65 = 0,000000000000000017000$
Cramoisi (près de A).	$0^{\mu},75 = 0,000000000000034000000$

La mesure du *minimum visibile* varie sur une bien plus grande étendue que ne varient les résultats fournis par la méthode photométrique et peut être erronée de 100 pour 100 (1).

L'erreur probable d'une série de dix lectures d'impression fine, dans les conditions réelles d'observation avec une luminosité normale (faible) a été déterminée pour deux des observations comme il suit :

Lumière		
violette.	jaune orangé.	écarlate.
$\lambda = 0^{\mu},40$.	$\lambda = 0^{\mu},60$.	$\lambda = 0^{\mu},65$.

(1) La sensibilité relative de l'œil de l'observateur en question (F. W. V.) pour l'extrême rouge ou pour le violet, comparée avec son pouvoir de découvrir la lumière verte, paraît être un peu moindre

Erreur probable d'une observation.

		Pour 100	
F. W. V....	5,53	1,76	3,14
E. M.....	7,69	2,51	2,86

Erreur probable de la moyenne.

F. W. V....	1,75	0,56	0,99
E. M.....	2,44	0,80	0,90

Les mesures avec la lumière violette ont été faites le 19 juin 1888 : « ciel d'un bleu nébuleux, brouillard de cirrus mince, mais uniforme ». Les mesures à des longueurs d'onde de $0^{\mu},60$ et $0^{\mu},65$ ont été obtenues le 20 juin 1888 : « ciel bleu nébuleux avec cumulus ; le brouillard n'est pas aussi dense que le 19, mais on peut croire qu'il est moins uniforme ».

Pour une grande partie du spectre, l'erreur probable d'une lecture simple ne dépasse pas 4 pour 100 ; mais l'erreur peut dépasser considérablement cette proportion pour les rayons violets, *l'œil ayant besoin de beaucoup plus de temps pour récupérer sa sensibilité relativement à la lu-*

---

quand on la détermine par la méthode du *minimum visibile* que quand on la détermine par la lecture d'une impression fine.

Par la première méthode, nous avons :

Sensibilité pour le violet ($0^{\mu},40$) : s. pour vert ($0^{\mu},55$) = 1 : 240
» » l'écarlate ($0^{\mu},65$) : s. pour vert ($0^{\mu},55$) = 1 : 230
» » le cramoisi ($0^{\mu},75$) : s. pour vert ($0^{\mu},55$) = 1 : 450000

La photométrie par la lecture d'une impression fine a donné, pour le même observateur :

Violet,	sensibilité de l'œil.....	0,104000
Vert,	» »	5,790000
Écarlate,	» »	0,036000
Cramoisi,	» »	0,000070

l'unité étant la sensibilité pour la lumière jaune ; et l'effet relatif par cette méthode est :

Violet ($0^{\mu},40$) : vert ($0^{\mu},55$) = 1 : 56
Écarlate ($0^{\mu},65$) : vert ($0^{\mu},55$) = 1 : 160
Cramoisi ($0^{\mu},75$) : vert ($0^{\mu},55$) = 1 : 83000

mière de cette couleur que pour toute autre; de sorte que, pour des mesures dans cette région, une heure de séjour dans la chambre sombre n'est pas de trop pour développer entièrement le pouvoir d'un œil qui vient d'être exposé à toute l'intensité de la lumière solaire.

Temps exigé pour la vision.

Nous avons rattaché aux mesures photométriques la détermination du temps exigé pour la perception d'une lumière colorée très faible; nous nous sommes servi d'une méthode électrique.

L'instant de l'exhibition était enregistré automatiquement sur un phonographe; pour déterminer l'instant de la réponse, l'observateur pressait une clef. L'intervalle comprend naturellement toute une série d'opérations distinctes. D'après Mendenhall (*American Journal of Science*, 3e série, vol. II, p. 156), dans l'action du nerf cérébral et du muscle, la partie qui produit l'effet mécanique, et qui peut être appelée la *partie automatique*, a lieu en un laps de temps qui certainement ne dépasse guère un dixième de seconde. Mais les sensations qui demandent une concentration sérieuse de l'attention, et spécialement celles qui exigent pour leur enregistrement une décision du jugement, occupent un laps de temps plusieurs fois aussi considérable.

La perception d'une lumière juste à la limite d'une visibilité implique probablement un exercice de jugement, une réponse à la question : Vois-je ou ne vois-je pas la lumière? bien que l'on ne puisse avoir conscience de la question posée. En conséquence, cette espèce de perception peut être comprise dans la classe de sensation combinée et d'opération mentale qui implique un choix. Le professeur Mendenhall a observé que le laps de temps nécessaire pour décider entre le rouge et le blanc était de $0^s,443$,

et que le temps pour décider entre un cercle et un triangle était de $0^s,494$.

Nous avons trouvé, pour la moyenne de plus de 1000 observations de la disparition et de la réapparition d'une lumière très faible (peut-être 20 fois aussi claire que la plus faible lumière perceptible), $0^s,507$; mais les mesures correspondantes avec un spectre modérément clair, la lumière étant environ 10000 fois aussi intense que celle dite *très faible*, ont donné $0^s,242$, nombre qui est intermédiaire entre le laps de temps trouvé par le professeur Mendenhall pour l'apparition d'une carte blanche ($0^s,292$) et celui nécessaire pour l'apparition d'une étincelle électrique ($0^s,203$). Nous pouvons donc conclure que la vision distincte pour une lumière très faible exige environ une demi-seconde, tandis que la perception d'une lumière de clarté ordinaire n'exige que la moitié environ de ce laps de temps. Il est possible qu'une étude plus approfondie fasse découvrir des différences dans la rapidité de la perception pour des lumières de couleur différente; mais, dans ces expériences, on n'en a pas trouvé d'autres que celles attribuables à la variation d'intensité.

On verra que l'on a réellement obtenu des mesures quantitatives (*quantitative measures*) de l'effet produit sur l'œil par différents rayons dont la luminosité a varié dans la proportion de 200000 à 1, et qu'il aurait été possible de dépasser considérablement ces limites, surtout si l'on considère que les mesures photométriques ont été bornées à des lumières de faible intensité. Puisqu'il est possible de regarder directement le soleil pendant un moment aussi court qu'une demi-seconde, il est certain que l'œil, par l'adaptabilité combinée de l'iris et de la rétine, peut percevoir des lumières dont les intensités varient dans la proportion de 1 à 1000000000000000 (1), soit 10^{15}.

(1) Il peut être intéressant de contrôler ce résultat par une méthode

On comprendra que l'Auteur ne prétend pas être compétent en Optique physiologique; les observations précédentes et les conclusions qui en dérivent doivent donc être prises également à un point de vue purement physique.

Ces réserves étant faites, nous résumerons dans ce Mémoire les conclusions suivantes.

Le temps exigé pour la perception distincte d'une lumière excessivement faible est d'environ une demi-seconde. Il faut cependant un temps relativement très considérable pour recouvrer la sensibilité après exposition à une lumière brillante, et le temps demandé pour cette restauration du pouvoir visuel complet paraît être le plus grand lorsque la lumière à percevoir est d'une couleur violette.

L'effet visuel produit par toute quantité constante d'énergie varie énormément selon la couleur de la lumière en question. Il varie considérablement entre des yeux que l'on peut d'ordinaire considérer comme des yeux normaux, mais une moyenne donne le résultat proportionnel suivant, pour sept points du spectre normal, dont les longueurs d'onde correspondent approximativement à celles des divisions de couleur ordinaires. Dans ce résultat, l'unité est la quantité d'énergie nécessaire pour nous faire voir de la lumière dans le cramoisi du spectre près de A, et les six longueurs d'onde données d'abord correspondent approximativement aux six couleurs : violet, bleu, vert, jaune, orangé, rouge.

---

entièrement différente. La lumière du Soleil est égale, d'après Pickering, à celle d'un astre de 25^{m},5 grandeur ou à 4 400 000 000 fois celle de Sirius (grandeur, 1,4), qui elle-même est 910 fois celle d'un astre de sixième grandeur, laquelle est considérée comme la plus faible visible à l'œil nu.

Dans le cas qui nous occupe, la lumière du Soleil est à celle du *minimum visibile* comme 1 est à 4 000 000 000 000, soit 4×10^{12}; mais la différence semble s'expliquer par ce fait que cette dernière méthode donne la proportion pour un œil qui vient d'être exposé à la lumière d'une étoile, tandis que la première la donne pour un œil dans l'obscurité *absolue*.

Couleur.	Violet.	Bleu.	Vert.	Jaune.	Orangé.	Rouge.	Cram.
ong. d'onde..	0 ,40	0 ,47	0 ,53	0 ,58	0 ,60	0 ,65	0, 7
uminosité ffet visuel).	1600	62000	100000	28000	14000	1200	1

Puisque nous pouvons reconnaître une couleur encore plus foncée que ce cramoisi, il paraît que la même quantité d'énergie peut produire, dans une couleur du spectre, 100 000 fois *au moins* l'effet visuel qu'elle produit dans une autre, et que la force vive des ondes dont la longueur est $0^{\mu},75$, arrêtée par la rétine ordinaire, représente le travail dont l'accomplissement donne lieu à la sensation d'une lumière cramoisie, travail qui est de 0,0000000000003 de cheval-vapeur, ou environ 0,001 d'erg, tandis que la sensation du vert peut être produite par 0,00000001 d'erg.

SUR L'ACIDE CARBONYLFERROCYANHYDRIQUE ET QUELQUES CARBONYL FERROCYANURES;

PAR M. J.-A. MULLER.

Dans une Note insérée dans les *Comptes rendus* (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 992, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVII, p. 955), j'ai annoncé l'existence d'une nouvelle classe de ferro- et de ferricyanures, classe dans laquelle un groupe divalent, CAzK, du ferro- ou du ferricyanure de potassium est remplacé par un groupe carbonyle, CO.

Le présent travail a principalement pour but de montrer que le potassium du carbonylferrocyanure de potassium peut être remplacé par d'autres métaux, comme le potassium du ferrocyanure de potassium ordinaire.

Avant de décrire les sels que j'ai analysés, je remar-

querai d'abord qu'au lieu de préparer le carbonylferrocyanure de potassium par la méthode que j'ai indiquée dans ma première Note, il est bien plus simple, quand la présence de l'acétate de potasse ne gêne pas, d'opérer comme suit : le violet brut (renfermant encore du bleu de Prusse) est traité à chaud par du carbonate de potasse pur, la solution filtrée et froide est légèrement acidulée avec de l'acide acétique, puis additionnée d'un excès d'acétate de plomb ; après un repos d'un jour, on filtre. La solution filtrée, qui est alors complètement débarrassée de cyanoferrure ordinaire, est additionnée d'un léger excès de carbonate de potasse ; le mélange est porté à l'ébullition, puis filtré. Enfin, on se débarrasse des dernières traces de plomb en traitant par l'hydrogène sulfuré le liquide froid et légèrement acidulé par l'acide acétique ; on sépare le sulfure de plomb formé et on élimine l'excès d'hydrogène sulfuré en faisant bouillir la solution dans le vide à la température ordinaire.

Acide carbonylferrocyanhydrique. — La solution précédente de carbonylferrocyanure de potassium (mélangé à de l'acétate de potasse et à de l'acide acétique) est traitée par une solution de sulfate de cuivre employée en excès ; le précipité, parfaitement lavé à l'eau chaude (ce qui est fort long), est mis en suspension dans de l'eau et traité par un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que la solution soit complètement saturée de ce gaz. Après un jour de repos, on filtre ; on obtient ainsi un liquide incolore, que l'on évapore sous une cloche, en présence d'une grande masse de potasse caustique solide ; l'évaporation doit se faire à l'abri de la lumière. La solution évaporée laisse comme résidu des cristaux foliacés, sensiblement incolores. Ce sel a une saveur acide, avec un arrière-goût astringent ; sa réaction est nettement acide au papier de tournesol ; il décompose les solutions des carbonates alcalins.

Soumise à l'ébullition, la solution de cet acide se décom-

pose; il se forme un précipité d'un bleu violacé et il se dégage des quantités relativement assez grandes d'acide cyanhydrique, mais je n'ai observé ni la formation d'acide carbonique, ni celle d'acide formique. En traitant par de la potasse le précipité bleu violacé obtenu dans cette expérience, la solution filtrée renfermait du carbonylferrocyanure de potassium, et une petite quantité de carbonylferricyanure; mais je n'ai pas observé la présence du cyanoferrure ordinaire.

Analyse. — 25^{cc} d'une solution de cet acide ont neutralisé (titre à la phénolphtaléine) 0^{gr},249 de baryte (BaO) correspondant à 0^{gr},00325 d'hydrogène; 25^{cc} de la même solution évaporés à sec et le résidu calciné au rouge ont laissé

$$0^{gr},089\,Fe^2O^3 = 0^{gr},0623\,Fe;$$

d'où l'on déduit :

	Trouvé.	Calculé pour $H^3FeCO(CAz)^5$.
Valeur du rapport $\frac{\text{hydrogène}}{\text{fer}}$	0,0522	0,0537

Carbonylferrocyanure de sodium. — Pour préparer ce sel, j'ai suivi la marche que j'ai indiquée pour la préparation du sel de potassium (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 993). Le carbonylferrocyanure de sodium cristallise en aiguilles clinorhombiques d'un jaune très pâle. Ce sel, comme le sel de potassium, perd complètement son eau de cristallisation à 110°; car, séché à cette température, il ne perd plus rien de son poids quand on pousse ensuite la température à 150°.

Trois dosages d'eau de cristallisation m'ont donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	Calculé pour $Na^3FeCO(CAz)^5 + 6,2H^2O$.
H^2O pour 100...	28,25	28,46	28,20	28,30

D'autre part, $0^{gr},8625$ de sel sec m'ont donné $0^{gr},8851$ d'un mélange $Fe^2O^3 + Na^2SO^4$; $0^{gr},8603$ du même sel ont donné

$$0^{gr},2455\ Fe^2O^3;$$

on en déduit :

	Trouvé.	Calculé pour $Na^3FeCO(CAz)^5$.
Na.....	24,03	24,41
Fe.....	19,98	19,77
$CO(CAz)^5$.....	55,99	55,82
	100,00	100,00

Carbonylferrocyanure d'argent. — En versant un excès d'une solution de nitrate d'argent dans une solution de carbonylferrocyanure de potassium acidulée avec de l'acide acétique, il se forme un précipité caillebotté blanc qui noircit assez rapidement, même dans l'obscurité. Bien lavé à l'eau froide, ce précipité ne contient pas de potassium; il est un peu soluble dans les acides forts étendus (acides sulfurique, chlorhydrique, azotique), avec dégagement d'acide cyanhydrique. L'acide acétique, même concentré, l'attaque à peine à l'ébullition.

Une solution de potasse caustique le décompose en donnant de l'oxyde d'argent et du carbonylferrocyanure de potassium. Séché dans le vide sec, ce précipité retient encore de l'eau; chauffé à 100°-110°, il se décompose très lentement, tout en retenant encore une certaine quantité d'eau; chauffé au rouge sombre, il se décompose assez rapidement en dégageant un mélange gazeux contenant du cyanogène et de l'acide cyanhydrique.

En ajoutant à une solution de carbonylferrocyanure de potassium une quantité de nitrate d'argent insuffisante pour produire la précipitation totale, on obtient un précipité qui, lavé dans l'obscurité, ne devient que légèrement gris, mais qui retient une petite quantité de nitrate de potassium (et peut-être aussi de nitrate d'argent.)

Une certaine quantité du précipité, ainsi obtenu, m'a donné

$$0^{gr},3055\,AgCl \quad \text{et} \quad 0^{gr},0645\,Fe^2O^3;$$

on en déduit :

	Trouvé.	Calculé pour $Ag^3FeCO(CAz)^5$.
Valeur du rapport $\frac{\text{argent}}{\text{fer}}$	5,9221	5,7800

Pour le carbonylferrocyanure d'argent préparé en employant un excès de nitrate d'argent comme précipitant, j'ai obtenu, avec un produit déjà fortement noirci, $0^{gr},572\,AgCl$ et $0^{gr},1015\,Fe^2O^3$, ce qui donne, pour la valeur du rapport de l'argent au fer, le nombre 6,0592. Ce nombre indique que le carbonylferrocyanure d'argent, ainsi préparé, renferme une certaine quantité d'argent qui ne fait pas partie de la molécule du sel proprement dit.

Carbonylferrocyanure d'uranyle. — Ce sel a été préparé en ajoutant un excès de nitrate d'urane dans une solution de carbonylferrocyanure de potassium ; bien lavé, ce sel se présente sous forme d'une masse gélatineuse, d'un jaune orangé, ne contenant pas de potassium ; sous cette forme, ce précipité est un peu soluble dans l'eau et mieux dans l'eau acidulée avec de l'acide acétique. Séché vers 70°, le précipité se transforme en une masse cornée, d'un rouge rubis, reprenant sa coloration jaune quand on l'écrase ; à 110°, la couleur de la masse passe au noir, mais à cette température le sel subit déjà une légère altération ; d'ailleurs, il renferme encore de l'eau.

$0^{gr},668$ de sel, séché vers 105°, m'ont donné $0^{gr},425$ d'oxyde intermédiaire d'uranium U^3O^8 ($U = 239,8$), et $0^{gr},085$ d'oxyde ferrique ; on en déduit :

	Trouvé.	Calculé pour $(UO^2)^2[FeCO(CAz)^5]^2 + 5H^2O$.
UO^2.....	61,21	61,17
Fe.....	8,91	8,39
$[CO(CAz)^5]^2 + 5H^2O$..	29,88	30,44
	100,00	100,00

Carbonylferrocyanure de cobalt. — Préparé par double décomposition, ce sel se présente sous forme d'un précipité très ténu, d'une couleur lilas ; ce précipité renferme une certaine quantité de potassium qu'il n'abandonne qu'incomplètement aux lavages prolongés ; en effet, une quantité de précipité, représentant environ 4 à 5^{gr} de matière sèche, a été lavée pendant un mois et demi, à raison d'un demi-litre d'eau chaude par jour ; or, les dernières eaux de lavage contenaient encore du potassium. Le précipité ainsi obtenu est décomposé par l'acide azotique, même étendu et froid.

Séché à l'étuve ou dans le vide sec, ce sel de cobalt se déshydrate partiellement et sa couleur passe du lilas au bleu foncé ; cette déshydratation partielle se fait même au sein de l'eau : ainsi, en chauffant le précipité lilas en suspension dans de l'eau, la couleur passe du lilas au bleu quand la chaleur s'élève de la température ordinaire à celle de l'ébullition de l'eau ; par refroidissement, la couleur lilas reparaît.

Le précipité séché dans le vide sec et porté ensuite à 100°-105°, pendant deux heures environ, n'a perdu que $\frac{2}{1000}$ de son poids ; séché ensuite à 110°, il a perdu $\frac{8}{1000}$ en six heures, mais en s'altérant et en retenant d'ailleurs encore de l'eau.

1^{gr},305 du sel séché dans le vide m'ont donné 0^{gr},3125 d'oxyde ferrique correspondant à 0^{gr},2187 de fer ; 0^{gr},872 de sulfate de

cobalt correspondant à $0^{gr},3305$ de cobalt ; $0^{gr},043$ de sulfate de potassium correspondant à $0^{gr},0193$ de potassium ; on en déduit la composition suivante :

	Trouvé.	Calculé pour $Co^{2,27}K^{0,23}[FeCO(CAz)^5]^2 + 3,5H^2O$.
Co	25,30	25,29
K	1,48	1,34
Fe	16,74	16,72
$[CO(CAz)^5]^2 + 3,5H^2O$.	56,48	56,65
	100,00	100,00

Dans un précipité lavé pendant deux jours seulement, j'ai trouvé 3,18 pour 100 de potassium.

En traitant ce dernier précipité par l'eau, évaporant à sec le liquide filtré et calcinant le résidu sec obtenu, j'ai trouvé dans ce dernier la présence simultanée du fer, du cobalt et du potassium. Le sel de cobalt paraît donc être un peu soluble dans l'eau.

Carbonylferrocyanure cuivrique. — Comme les précédents, ce sel a été obtenu par double décomposition, en employant un excès du réactif précipitant (sulfate de cuivre). On obtient ainsi un précipité gélatineux, d'une couleur verte, un peu jaunâtre ; ce précipité est insoluble dans l'acide sulfurique et dans l'acide azotique étendus ; il est d'un lavage difficile, mais, bien lavé, il ne renferme plus trace de potassium. Chauffé, ce sel se déshydrate partiellement et sa couleur change : à 110°, il constitue une poudre d'un brun noir, assez hygrométrique ; à cette température il a déjà subi un commencement de décomposition, mais il renferme encore de l'eau.

$1^{gr},020$ de ce sel, séché vers 110°, m'ont donné $0^{gr},3935$ d'oxyde cuivrique correspondant à $0^{gr},3141$ de cuivre et $0^{gr},2653$ d'oxyde ferrique correspondant à $0^{gr},1857$ de fer ; on en déduit :

	Trouvé.	Calculé pour $Cu^2[FeCO(CAz)^4]^2$.
Valeur du rapport $\frac{\text{Cuivre}}{\text{Fer}}$.	1,692	1,696

Carbonylferrocyanure ferrique. — Le précipité violet, obtenu en ajoutant à une solution de carbonylferrocyanure de potassium pur un excès de chlorure ferrique, ne donne à l'incinération, quand il est bien lavé, que de l'oxyde ferrique pur.

Séché à une très douce chaleur, ce sel se présente sous forme d'une masse résineuse, très friable, à cassure conchoïde, brillante, possédant un reflet mordoré remarquable. Une température de 100° et mieux de 110° l'altère profondément ; ce sel paraît d'ailleurs s'altérer lentement à une température bien inférieure à 100°. Séché dans le vide, à poids constant, ce sel renferme encore de 12 à 13 pour 100 d'eau.

Le précipité violet se dissout, avec une magnifique coloration violette, dans une solution aqueuse d'acide oxalique. Ce précipité n'est pas soluble dans une solution aqueuse des acides acétique, lactique, succinique, tartrique et citrique ; mais il est soluble dans une solution aqueuse des sels neutres de ces acides et même dans les solutions de ces sels additionnés d'un léger excès de l'acide correspondant. Les solutions du précipité violet, ainsi obtenues, sont sensiblement incolores ou un peu colorées en jaune ou en vert ; un excès d'acide sulfurique, ajouté à ces solutions, fait reparaître le carbonylferrocyanure ferrique, qui se précipite ou reste en solution suivant l'acide du sel employé. La même remarque s'applique aux sels de l'acide oxalique.

Le précipité violet n'est nullement soluble dans une solution de chlorure ou de nitrate de potassium, mais il l'est sensiblement dans une solution de phosphate acide

de sodium ; il n'est pas soluble, même à une douce chaleur, dans une solution très étendue d'acide phosphorique ou d'acide sulfurique.

Une solution de sulfate neutre de potassium le décompose un peu, en devenant légèrement acide. Une solution de bicarbonate de potassium est déjà décomposée, par ce précipité, à la température ordinaire (25°), en dégageant de l'acide carbonique.

L'analyse a été faite sur un précipité lavé environ pendant deux mois, d'abord avec de l'eau très légèrement acidulée à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau pure. Le précipité lavé a été séché d'abord à l'étuve vers 50°, puis, après pulvérisation, dans le vide sec : ainsi traité, ce précipité s'est légèrement altéré en donnant une très petite quantité de bleu de Prusse.

0^{gr},773 du précipité séché dans le vide ont donné à l'incinération 0^{gr},411 d'oxyde ferrique (après traitement préalable à l'acide sulfurique moyennement concentré) ; 0^{gr},738 du même précipité, traité par la potasse, ont donné 0^{gr},208 d'oxyde ferrique ; on déduit de ces nombres le rapport suivant :

	Trouvé.	Calculé pour $\ddot{F}e\ddot{F}eCO(CAz)^5$.
Valeur du rapport $\frac{\text{Fer trivalent}}{\text{Fer divalent}}$.	1,1272	1,0000

Le sel analysé ne renfermait pas trace de potassium ; il ne renfermait pas non plus de chlore (à l'état de chlorure ferrique) ; car, en le faisant bouillir avec un excès de carbonate de potasse et en additionnant le liquide filtré, légèrement acidulé par l'acide sulfurique, d'un excès de sulfate cuivrique, j'ai obtenu une solution qui, après séparation du carbonylferrocyanure de cuivre, ne renfermait que des traces de chlore.

La divergence entre le nombre d'expérience et le nombre théorique, exprimant le rapport du fer trivalent au fer divalent, paraît être due à la présence d'une certaine quantité d'oxyde ferrique que les lavages à l'eau acidulée n'auraient pas enlevé; cet oxyde ferrique proviendrait d'ailleurs de la décomposition partielle du chlorure ferrique, employé en excès, ayant servi à obtenir le précipité.

L'expérience suivante semble conduire à la même conclusion : $2^{gr},291$ de carbonylferrocyanure de potassium sec et pur ont été traités par un excès de chlorure ferrique (correspondant à $0^{gr},6279$ Fe); le volume du mélange a été étendu à $500^{cc},6$; après dix jours environ de repos, on a filtré plus de la moitié du liquide éclairci et l'on en a prélevé $250^{cc},1$ qui ont donné $0^{gr},1245$ d'oxyde ferrique : il résulte de ces nombres que la formation du précipité avait exigé $0^{gr},4535$ de fer, alors que la théorie, pour le carbonylferrocyanure ferrique, n'en exige que $0^{gr},3870$.

Quoi qu'il en soit, il résulte de l'ensemble des expériences consignées dans ce travail que le carbonylferrocyanogène, $FeCO(CAz)^5$, joue le rôle d'un radical trivalent.

Les analyses des carbonylferrocyanures insolubles, dont il vient d'être question, nous montrent aussi que ces sels retiennent toujours une certaine quantité d'eau d'hydratation dont il est impossible de les débarrasser complètement par chauffage, sans décomposer le sel lui-même : on sait que le même fait se présente avec les cyanoferrures insolubles.

SUR LA SÉPARATION DU COBALT ET DU NICKEL PAR LA MÉTHODE DES NITRITES;

PAR M. H. BAUBIGNY.

On doit à Fischer d'avoir signalé la différence d'action du nitrite de potasse sur les sels de nickel et sur ceux de cobalt. Les solutions de nickel ne donnent naissance à aucun composé insoluble : celles de cobalt, au contraire, que la liqueur soit neutre ou acidulée par l'acide acétique, fournissent un précipité jaune renfermant du cobalt et du potassium à l'état de nitrite double.

Mais Stromeyer est le premier qui ait précisé les conditions, pour que la précipitation du cobalt fût complète, et qui ait montré que cela ne pouvait avoir lieu qu'en liqueur acide, et, dans ce cas, le premier aussi, il a établi que le composé, qui se séparait, renfermait le cobalt à l'état de sesquioxyde.

O.-L. Erdmann a vérifié ces données. Dans son Mémoire de 1866 (¹), il reconnaît qu'en effet il y a plusieurs nitrites doubles de potassium et de cobalt, souvent d'aspect semblable, quoique de compositions différentes, parce que le sel obtenu varie avec les conditions d'expérience et notamment suivant qu'on opère en solution neutre ou acide. Enfin les résultats publiés par Sadtler dans ces dernières années ne s'écartent pas sensiblement de ceux d'Erdmann.

Par suite, il est admis aujourd'hui que, si l'on opère dans un milieu neutre, les nitrites doubles formés par le cobalt contiennent toujours ce métal à l'état de protoxyde, tandis que, dans un liquide acide, il ne se produit que des

(¹) *Journal f. prakt. Ch.*, t. XCVII, p. 385.

sels renfermant le sesquioxyde et dont le plus connu correspondrait à

$$Co^2O^3, 3AzO^3 + 3(KO, AzO^3) + n\,HO,$$

où n varie de 0 à 4.

L'intérêt de ces observations est dû à ce qu'elles sont la base de l'une des deux principales méthodes employées aujourd'hui pour séparer le nickel et le cobalt.

Jusqu'en 1860, on ignorait toutefois que l'oxyde de nickel, ainsi que celui de cobalt, fussent susceptibles de donner des nitrites triples, et que, parmi ces composés du nickel, quelques-uns fussent fort peu solubles dans les liqueurs salines et même dans l'eau acidulée par l'acide acétique. Ce fut Lang qui, à cette époque (1), signala d'abord celui formé par le nickel, le baryum et le potassium. Il lui assigna la formule

$$KO, AzO^3 + NiO, AzO^3 + BaO, AzO^3.$$

En 1863, Künzel constatait que les sels de chaux donnaient également, dans des conditions semblables, un précipité contenant du nickel, mais sans en établir la composition.

Au point de vue de la séparation du cobalt et du nickel, ces faits nouveaux étaient importants. Aussi Erdmann faisait-il rentrer leur étude dans les recherches qu'il avait commencées sur les nitrites de ces deux métaux; et confirmant l'existence de ces sels triples, ainsi que la faible solubilité, même dans le cas du nickel, de tous les composés renfermant des métaux alcalino-terreux, il concluait en établissant que la méthode de Fischer, fondée sur l'emploi du nitrite de potasse, était inapplicable si la liqueur renfermait de la baryte, de la strontiane ou

(1) *Kon. V. Akad. Handlingar*, t. III, n° 11; 1860.

de la chaux; car, avec le cobalt, il se précipite, dit-il, du nickel, ce dernier sous la forme du sel décrit par Lang et dérivé par substitution partielle du nitrite double :

$$2(KO, AzO^3) + NiO, AzO^3,$$

qui est le produit soluble formé par le nickel en présence d'un excès de nitrite de potasse. Lang a même décrit le dérivé bibarytique

$$2(BaO, AzO^3) + NiO, AzO^3$$

obtenu par substitution plus avancée dans le sel double alcalin et qui se dépose pur au bout de quelque temps, comme poudre orangée, d'un mélange d'acétate de nickel et de nitrite de baryum.

Toutefois ni Lang ni Erdmann n'ont fait mention d'un nitrite triple de potassium, plomb et nickel correspondant à ceux obtenus avec les métaux alcalino-terreux : baryum, strontium et calcium. Cependant les sels de baryum et de plomb ont des caractères communs, tels que: l'insolubilité dans l'eau de leurs sulfates, solubles au contraire dans l'acide sulfurique concentré; la stabilité relative de ces sulfates à haute température ; l'insolubilité de leurs nitrates dans l'acide nitrique concentré, en outre des analogies de composition et de l'identité de forme cristalline des composés obtenus avec le même acide. Il m'a donc paru utile de voir si les sels de plomb ne se comportaient pas comme ceux de baryum avec le nitrite double de potassium et de nickel, et si la présence de ce métal n'était pas également une cause d'erreur dans l'emploi de la méthode précitée pour séparer le cobalt et le nickel; d'autant plus que les nitrites alcalins se préparent aujourd'hui en grande masse dans l'industrie, en traitant les nitrates par le plomb métallique et que partie de l'oxyde formé est soluble à la faveur des petites quantités

d'alcali libre provenant de la réduction complète d'un peu de nitrate.

Or, si dans une liqueur d'azotite de potasse, additionnée d'acétate ou de nitrate de nickel, on verse, même en petite quantité, une dissolution de nitrate ou d'acétate de plomb, on obtient de suite un précipité jaune orangé, fort peu soluble, même dans l'eau acidulée par l'acide acétique, et ressemblant au nitrite de cobalt et de potassium. Ce corps, ainsi que le prouve l'analyse, renferme de l'acide nitreux, du plomb, du nickel et du potassium.

La présence du plomb, comme celle des métaux alcalino-terreux, est donc un obstacle à l'application du procédé de séparation et il est de toute nécessité de n'employer que des nitrites absolument exempts de plomb. Le procédé de purification des nitrites plombifères est trop simple et trop connu pour que j'aie à le rappeler ici.

Quant à la composition du nitrite triple de plomb, nickel et potassium, vu l'identité des conditions de formation, j'avais lieu de supposer qu'elle devait être analogue à celle donnée par Lang, pour le composé barytique et pour ceux de strontium et de calcium étudiés par Erdmann. Il me suffisait donc, si c'était le cas pour établir la formule, de constater que les poids de nickel, plomb et potassium contenus dans le nitrite étaient dans le même rapport que les poids équivalents de ces métaux. Or cette proportionnalité, je n'ai pu la vérifier chez aucun des divers produits préparés et analysés, après purification par des lavages *méthodiques;* car leur teneur respective en plomb et nickel varie avec les conditions de l'expérience. Le nitrite triple, qui se forme, renferme toujours en effet après lavage, *si l'on prend comme unités de poids, pour le plomb et le nickel, leurs poids équivalents*, un excédent relatif du métal, plomb ou nickel, qui prédominait dans la solution d'où se sépare le composé.

Erdmann rapporte que les nitrites triples de baryum, strontium et calcium se décomposent par l'eau. Or, il serait inexact de chercher dans pareille cause, si c'était aussi le cas pour le nitrite triple de nickel, plomb et potassium, l'explication des différences obtenues pour la composition de ce dernier; parce que, d'une manière générale, il n'est pas vraisemblable qu'une même cause d'altération pût agir sur un même composé au point de modifier les rapports de poids des éléments constitutifs, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre.

Voici d'ailleurs, comme exemple, un des essais effectués :

Dans 500^{cc} d'eau, j'ai fait dissoudre à tiède 300^{gr} de nitrite de soude et 300^{gr} de salpêtre, mélange que l'on peut substituer au nitrite de potasse, comme l'a prouvé l'expérience ; puis à la liqueur j'ai ajouté, peu à peu, de l'acétate de plomb en solution concentrée jusqu'à cessation de précipité. A ce moment, le liquide prend une légère teinte jaune due à la formation d'un peu de nitrite de plomb. La silice et l'acide sulfurique, s'il en existait, sont séparés avec l'oxyde de plomb précipité. Après refroidissement et filtration, un dosage effectué sur une petite portion du liquide m'a donné sa teneur réelle en plomb, soit, approximativement, $0^{gr},001$ de ce métal par 10^{cc}.

D'autre part, j'ai préparé une solution d'acétate de nickel et d'acétate de plomb de richesse connue. Pour cela, une solution ammoniacale d'oxalate de nickel exempt de cuivre et de cobalt est filtrée et évaporée dans une capsule de platine, et le sel restant décomposé au rouge naissant. Le résidu, traité par de l'acide acétique pur et étendu, se dissout par une ébullition prolongée; on détermine alors la quantité de métal contenu dans 5^{cc}; et une simple mesure du volume de l'excédent donne le poids du nickel qui y est en solution. Ensuite, à l'aide

d'une liqueur titrée d'acétate de plomb neutre et pur, on ajoute le poids voulu de ce métal (¹).

Ces solutions préparées, dans 100^{cc} du mélange acidulé des acétates de nickel et de plomb, j'ai versé peu à peu 350^{cc} de la liqueur du nitrite alcalin également acidifiée par un peu d'acide acétique.

J'appellerai A le produit qui s'est séparé et formé en présence d'un excès de nickel ; car les 100^{cc} du mélange des acétates renfermaient $3^{gr},732$ de nickel métallique et $6^{gr},546$ de plomb, c'est-à-dire par équivalent de nickel un demi-équivalent de plomb, puisque

$$3,732 \times \frac{1}{2} \times \frac{103,5}{29,5} = 6,546;$$

ne tenant pas compte de la quantité relativement négligeable de plomb ($0^{gr},035$) contenu dans le volume de nitrite employé.

Après un repos de vingt heures, les eaux mères colorées en vert par du nickel furent décantées, traitées à nouveau par quelques centimètres cubes d'acide acétique et ajoutées peu à peu à une solution acidulée et concentrée d'acétate de plomb ($3^{cc} = 1^{gr}$ d'acétate cristallisé), additionnée au préalable de 50^{cc} de la liqueur du nitrite alcalin, et renfermant comme plomb un poids double de celui du métal mis en œuvre lors de la première opération, soit donc $13^{gr},092$.

Un nouveau précipité se produit. Puisque du nickel a été employé pour la formation du composé A, il y a donc eu excès de plomb dans le milieu où la seconde réaction s'est effectuée. Ce second produit, je l'appellerai B.

(¹) Le mélange des solutions de ces deux sels, acétate de plomb et acétate de nickel, donne lieu, si elles sont concentrées, à la formation d'un abondant précipité cristallin, qui disparaît en étendant d'un peu d'eau.

Dans ces conditions, comme le prouve l'analyse, A et B ont toujours une composition différente.

En effet, soumis l'un et l'autre à un lavage méthodique avec de l'eau distillée, où sont solubles tous les sels mis en œuvre et qui, seuls, doivent être tenus pour impuretés, il a été aisé, d'après le rapport du volume d'eau employé pour chaque lavage et de celui décanté du produit, d'estimer approximativement le degré de purification auquel A et B ont été amenés et, par suite, le moment où ils étaient à un état tel qu'on pouvait les considérer comme ne devant plus renfermer de ces impuretés en quantité appréciable. Ils ont été alors séchés dans le vide à la température ordinaire, puis à 140° dans l'étuve à air. Des échantillons de plus de 1^{gr} de matière n'ont pas changé sensiblement de poids après quatre heures de dessiccation dans cette dernière condition. Ces corps sont donc très probablement anhydres.

Pour y doser le plomb et le nickel, un poids donné de la substance est mis en suspension dans un peu d'eau et traité par de l'acide nitrique : 2^{cc} à 3^{cc} d'acide concentré par gramme de matière. On chauffe à l'ébullition jusqu'à disparition complète des vapeurs nitreuses, et l'on étend d'eau proportionnellement à la quantité d'acide employé, soit 50 fois le volume. Par l'hydrogène sulfuré, le plomb se précipite seul; on filtre et lave avec une solution sulfhydrique acidulée à l'acide acétique. Dans les eaux mères et de lavage réunies, on ajoute de l'acétate d'ammoniaque, en portant à 50°-60°, et, si l'on prend la précaution de laisser refroidir en vase clos, tout le nickel se sépare à l'état de sulfure d'une nature grenue, facile à filtrer et à laver. Ces sulfures sont ensuite transformés en sulfates, pour lesquels le contrôle de pureté est plus aisé.

Si l'on admet pour le nitrite triple de nickel, plomb et potassium, une composition analogue à celle des com-

posés décrits par Lang et Erdmann, ce sel devrait être

$$(NiO, AzO^3) + (PbO, AzO^3) + (KO, AzO^3)$$

renfermant

	Pour 100.
Oxyde de plomb.....	35,97
Oxyde de nickel.....	12,10

Or, $1^{gr},264$ du produit A a fourni :

Sulfate de plomb.....	$0^{gr},584$
Sulfate de nickel.....	$0^{gr},314$

tandis que $1^{gr},493$ du corps B a donné :

Sulfate de plomb.....	$0^{gr},756$
Sulfate de nickel.....	$0^{gr},356$

soit, en composition centésimale :

Pour 100.	A.	B.	Nitrite triple théorique.
PbO.....	34,00	37,26	35,97
NiO.....	12,04	11,53	12,10

Ces écarts de 1 à 2 pour 100 en plus ou en moins dans la teneur en oxyde de plomb ne sont pas dus à des erreurs d'analyse, car j'ai contrôlé la composition de A par une seconde méthode, similaire de celle employée par Erdmann. Après décomposition du nitrite au rouge naissant, le résidu fut épuisé à l'eau pour enlever l'alcali, puis dissous dans un peu d'acide nitrique étendu. L'acide nitrique ayant été chassé par évaporation en présence d'acide sulfurique, le sulfate de plomb fut purifié par des traitements à l'eau alcoolisée, d'où le nickel fut précipité comme sulfure pour y être dosé comme sulfate.

Avec $1^{gr},101$ de matière, j'ai eu :

Sulfate de plomb.....	$0^{gr},5075$
Sulfate de nickel.....	$0^{gr},272$

soit, pour 100 :

PbO.....	33,92
NiO.....	11,95

résultats parfaitement concordants avec les précédents.

On ne saurait non plus alléguer le défaut de purification pour expliquer cette différence entre A et B, car le lavage méthodique permet de l'éviter, comme je l'ai exposé.

Ainsi, si l'on prend comme *unités de poids* pour le nickel et le plomb *leurs poids équivalents*, le produit A formé en présence d'un excès de nickel renferme relativement plus de ce métal que de plomb, et le produit B, qui s'est séparé dans un milieu plus riche en plomb qu'en nickel, contient un excédent de plomb.

Il est donc évident que les précipités A et B ne sont pas un seul et même corps, identique, sinon les produits de décomposition (admettant l'action décomposante de l'eau lors des lavages) auraient dû être les mêmes ; ou, tout au moins, on aurait dû, dans le produit provenant de A comme dans celui fourni par B, y retrouver toujours le même métal en excès, plomb ou nickel, et non pas l'un ou l'autre, suivant la composition des liqueurs où les précipités A et B ont été formés.

Dans ces conditions, il semble donc que ces précipités A et B sont des mélanges de divers nitrites, dont les proportions relatives varient avec cette composition du milieu de formation ; le composé

$$NiO, AzO^3 + PbO, AzO^3 + KO, AzO^3$$

pouvant d'ailleurs y dominer.

Dans cette hypothèse, ces différents sels auraient alors, ce qui d'ailleurs n'est pas impossible, des coefficients de solubilité fort voisins. En effet, après le dernier lavage,

le produit A a été mis en macération pendant vingt-quatre heures, à la température ordinaire, avec un grand excès d'eau (100 fois le poids environ) et le dosage du plomb et du nickel en solution effectué sur partie du liquide ; j'ai eu respectivement 0,860 de sulfate de plomb et 0,465 de sulfate de nickel, soit, pour 1^{gr} du premier, 0^{gr},540 du second sel. Or, si l'on compare ce résultat avec celui fourni par la première analyse donnée pour A, qui correspond à 0^{gr},538 de sulfate de nickel pour 1^{gr} de sel de plomb, il est évident que les rapports de poids des deux métaux sont les mêmes dans A et dans la portion de sel dissous ; d'autant plus que la méthode analytique suivie dans les deux cas avait été la même : précipitation successive du plomb et du nickel par l'hydrogène sulfuré, le premier en liqueur faiblement nitrique, après avoir chassé l'acide nitreux, et le second en solution acétique.

Toutefois, comme la constatation d'un fait pour un élément n'implique pas de droit sa généralité pour les autres, je n'entends nullement conclure des faits observés avec le plomb que les résultats analytiques donnés par Lang et Erdmann, pour les composés similaires du baryum, strontium ou calcium, soient inexacts.

Je ne me propose pas non plus de continuer l'étude de ces sels, parce qu'elle ressort du genre de recherches que je poursuis, et, d'après ce que j'ai observé, je me borne en résumé à l'énoncé suivant : 1° la présence du plomb, au même titre que celle du baryum, du strontium ou du calcium, est une cause d'erreur si l'on veut opérer la séparation du cobalt et du nickel par la méthode des nitrites ; 2° le nitrite triple de potassium, plomb et nickel, qui se précipite, n'est probablement pas un produit unique, car la composition n'est pas constante, les rapports de poids des éléments variant suivant les conditions du milieu de formation.

Enfin, j'ajouterai que le cobalt et le nickel ne sont pas

les seuls métaux qui donnent lieu à un précipité, dans les circonstances énoncées ; le cuivre se comporte comme eux, tandis que le zinc et le cadmium, au contraire, ne produisent aucun composé insoluble, dans une solution de nitrite de potasse en présence du sel.

SUR DEUX PRINCIPES CRISTALLISÉS EXTRAITS DU BOIS DE SANTAL ROUGE, L'HOMOPTÉROCARPINE ET LA PTÉROCARPINE ;

PAR MM. P. CAZENEUVE ET L. HUGOUNENQ.

Les premières recherches sur la composition chimique du bois de santal, *Pterocarpus santalinus*, sont dues à L. Meier (1), qui en isola un principe rouge cristallisé, auquel il donna le nom de *santaline*. L. Meier extrayait la santaline en épuisant le bois par l'éther ; l'extrait était lavé à l'eau et repris par l'alcool ; on précipitait la solution alcoolique par l'acétate de plomb ; enfin le liquide, débarrassé du plomb par l'hydrogène sulfuré ou par l'acide sulfurique, abandonnait la santaline.

Weyermann et Hœffely (2) reprirent l'étude de la santaline et exprimèrent par la formule $C^{15}H^{14}O^5$ les résultats de l'analyse que leur fournit la substance préparée en suivant le procédé de L. Meier.

Weidel (3) a étudié à son tour le santal, en traitant le bois par une solution alcaline bouillante, filtrant et neutralisant le liquide ; le précipité qui prend naissance, épuisé après dessiccation par l'éther, abandonnait à ce véhicule une substance cristalline incolore que Weidel appela *San-*

(1) L. MEIER, *Arch. d. Pharm.*, t. LVI.
(2) WEYERMANN et HŒFFELY, *Ann. d. Ch. u. Pharm.*, t. LXXIV.
(3) WEIDEL, *Ber. d. deuts. chem. Ges.*

tal et à laquelle il assigna la formule $C^8H^6O^3 + 0,5H^2O$. Le santal attaqué par les alcalis donne de l'acide protocatéchique et de l'acide carbonique comme le pipéronal, avec lequel il est du reste isomérique.

En épuisant complètement le bois de santal, Weidel a en outre retiré des dernières liqueurs extractives une substance rouge vaguement cristallisée, différente du santal incolore aussi bien que de la santaline de L. Meier. Weidel a assigné à ce corps nouveau la formule $C^{14}H^{12}O^4$.

Plus tard, en 1878, Franchimont (1) et Sicherer ont retiré du santal, aussi bien que du bois de Caliatour, un principe amorphe, fondant vers 104° et possédant la composition $C^{17}H^{16}O^6$. Ce principe, attaqué en vase clos par l'acide chlorhydrique, fournit environ une molécule de chlorure de méthyle pour une molécule de matière première; il reste une résine noire d'où l'on peut extraire un corps amorphe en $C^8H^{10}O^5$; enfin l'acide qui a servi à l'attaque tient en solution un corps cristallisé en aiguilles dont l'étude n'a pas été poursuivie.

Trois ans avant la publication de ce dernier travail, en 1875, l'un de nous (2), épuisant par l'éther à 56° un mélange intime de bois de santal pulvérisé et de chaux éteinte, avait obtenu un corps magnifiquement cristallisé, dont il avait fait une étude sommaire et auquel il avait attribué la formule $C^{12}H^{10}O^3$. Ce corps, différant des substances précédemment décrites, était en réalité un mélange, comme nous l'a montré l'étude plus complète de cette question, que nous venons de reprendre; aucun auteur n'ayant, à notre avis, analysé des corps parfaitement définis, soumis à l'étude méthodique des principes immédiats bien cristallisés, comme nous allons le faire dans ce Mémoire.

---

(1) FRANCHIMONT, *Ber. d. deuts. chem. Ges.*, t. XII, p. 14.
(2) P. CAZENEUVE, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIII, p. 97.

I.

Voici quel est le procédé que nous avons suivi pour séparer du bois de santal les deux corps qui font l'objet de cette étude ; ce procédé n'est en somme qu'une application de la méthode générale très employée pour l'extraction des alcaloïdes.

Le bois de santal pulvérisé est mélangé intimement avec son poids de chaux récemment éteinte. On humecte d'eau, on dessèche la masse au bain-marie et on l'épuise par l'éther à 56°. La chaux forme avec la matière colorante une laque insoluble dans l'éther, et avec les résines des résinates également peu solubles. L'éther passe, coloré en jaune ; on distille à siccité et l'on reprend le résidu par la plus petite quantité possible d'alcool à 93° bouillant. Par refroidissement, les deux corps, la ptérocarpine et l'homoptérocarpine, cristallisent ensemble souillés encore de matière résineuse, une deuxième cristallisation les donne à peu près purs ; on fait cristalliser dans l'éther à 56° bouillant, qui abandonne les deux corps mélangés. On distingue nettement, au milieu de longues aiguilles constituées par l'homoptérocarpine, des lamelles cristallines, qui ne sont autre chose que de la ptérocarpine. On sépare par le sulfure de carbone pur, qui dissout à froid très facilement l'homoptérocarpine et laisse à peu près intacte la ptérocarpine, qui n'est soluble que dans un grand excès de ce véhicule bouillant.

Le santal renferme à peu près 5^{gr} d'homoptérocarpine et 1^{gr} de ptérocarpine par kilogramme.

II.

Homoptérocarpine. — C'est une substance blanche, très bien cristallisée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine.

L'alcool froid n'en dissout que fort peu; à l'ébullition, il la dissout au contraire fort bien et l'abandonne par refroidissement en magnifiques aiguilles non mesurables qui atteignent plusieurs centimètres de longueur.

Nous n'avons obtenu qu'une seule fois l'homoptérocarpine en gros cristaux, en abandonnant à un refroidissement lent une solution sulfocarbonique très concentrée; le corps s'est déposé en prismes volumineux.

Comme la ptérocarpine, l'homoptérocarpine est fortement lévogyre. Pour une solution de $4^{gr},22$ dans 100^{cc} de chloroforme, nous avons obtenu $[\alpha]_j = -199°$.

Vers 70°, ce corps se ramollit; il commence à fondre à 82°, mais la fusion n'est complète qu'à 86°. Fondu, il garde plusieurs jours l'état pâteux, puis se prend peu à peu en une masse blanche, dure, cassante, à structure rayonnée, qui n'est autre chose que l'homoptérocarpine ordinaire, ayant conservé toutes ses constantes physiques.

A l'analyse élémentaire, ce corps a fourni les résultats suivants :

1° Pour $0^{gr},2693$ de matière... $0^{gr},6993\ CO^2$ et $0^{gr},1401\ H^2O$;
2° Pour $0^{gr},3164$ de matière... $0^{gr},8183\ CO^2$ et $0^{gr},1607\ H^2O$.

Ce qui, traduit en centièmes, donne :

	I.	II.	Calculé pour $(C^{12}H^{12}O^3)^x$.
C.....	70,81	70,53	70,58
H.....	5,77	5,65	5,88

L'homoptérocarpine n'étant pas volatile sans décomposition, on ne peut dire de prime abord si elle répond à la formule $C^{12}H^{12}O^3$, ou à un multiple de cette formule.

La densité de vapeur ne pouvait être déterminée ici : nous avons eu recours à la préparation d'un dérivé bromé pour fixer le poids moléculaire de la substance.

1° *Action du brome sur l'homoptérocarpine.* — 5^{gr}

d'homoptérocarpine ont été attaqués par simple mélange avec 4^{gr} de brome, les deux corps étant en solution chloroformique. La réaction est vive, il se dégage de l'acide bromhydrique ; on évapore à sec et reprend par l'alcool bouillant qui laisse une résine insoluble et abandonne par refroidissement une matière amorphe rougeâtre, qu'on purifie en la reprenant plusieurs fois par l'alcool chaud qui finit par la laisser déposer cristallisée et pure.

A l'analyse, cette substance a donné, pour 0^{gr},4672 de matière, 0^{gr},1900 de bromure d'argent, soit, exprimé en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{24}H^{23}BrO^{6}$.
Br.....	17,3	16,1

La formule $C^{12}H^{11}BrO^{3}$ exigerait 28,2 de brome : la formule de l'homoptérocarpine est donc $C^{24}H^{24}O^{6}$.

En traitant l'homoptérocarpine par le brome en grand excès, on obtient un dérivé de substitution hexabromé. Le produit de la réaction est lavé à l'eau ; on chasse l'excès de brome à une douce chaleur, et l'on épuise par l'éther la masse qui reste. Le résidu insoluble est repris par la benzine qui le dissout assez bien ; on ajoute à la liqueur son volume d'éther et on l'abandonne à elle-même ; il se dépose bientôt de petits cristaux lamellaires, qui ont été purifiés par cristallisation dans la benzine, mêlée d'éther, séchés et analysés. 0^{gr},5030 de matière ont fourni 0^{gr},6420 de bromure d'argent, soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{24}H^{18}Br^{6}O^{6}$.
Br.....	54,27	54,42

2° *Action de la chaleur.* — Soumise à la distillation sèche, l'homoptérocarpine se volatilise inaltérée en très petite quantité ; la majeure portion se détruit et donne les

divers phénols méthylés qui constituent la créosote; le produit distillé est presque totalement soluble dans la potasse; l'acide chlorhydrique sépare de cette solution une huile offrant les caractères du gaïacol et des substances voisines. Avant le traitement à la potasse, l'eau avait enlevé à ces produits pyrogénés un phénol ayant les réactions de la pyrocatéchine. Nous avons obtenu de trop faibles quantités de ces produits pour en faire la séparation méthodique et l'analyse.

3° *Action du zinc en poudre.* — Distillée sur 5 à 6 fois son poids de zinc en poudre, l'homoptérocarpine donne une huile volatile à odeur de coumarine, dont nous aurons l'occasion de parler plusieurs fois, cette substance apparaissant fréquemment à la suite des réactions décomposantes; on recueille en outre des vapeurs de benzine et de toluène, du formène, de l'éthylène et de l'oxyde de carbone.

4° *Action de l'acide chlorhydrique.* — A froid, plus facilement à chaud, l'homoptérocarpine est attaquée par l'acide chlorhydrique; elle devient progressivement rouge, puis brune, en même temps que l'acide surnageant se colore en jaune. La substance finit par se transformer sans fondre en une résine solide, poreuse, légère, de couleur noire, à reflets mordorés, qui rappelle le produit obtenu par Barth et Weidel en chauffant à 190°, en tubes scellés, la résorcine avec l'acide chlorhydrique concentré. Ces chimistes avaient obtenu ainsi l'éther résorcinique

$$HO,C^6H^4 - O - C^6H^4,OH.$$

Nous avons cherché également à isoler ce produit de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'homoptérocarpine, en suivant la marche indiquée par les chimistes allemands. Nous avons obtenu une petite quantité de substance que nous n'avons pu caractériser que par des analogies de coloration avec l'éther résorcinique.

Cette résine se dissout dans les alcalis d'où l'acide car-

bonique la précipite; la solution alcaline est fortement fluorescente, rouge par transmission, verte à la lumière réfléchie; ce corps ne cristallise pas, et nous n'avons pu l'obtenir suffisamment pur pour en faire l'analyse élémentaire.

Nous avons étudié la partie soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. 100^{gr} d'acide fumant ont été versés sur 10^{gr} d'homoptérocarpine; le tout a été chauffé plusieurs jours à 40°; l'acide coloré en jaune a été filtré et évaporé jusqu'à siccité, au bain-marie; il a laissé un très faible résidu jaunâtre, peu soluble dans l'eau, soluble dans les alcalis avec une belle fluorescence semblable à celle des fluorescéines. On n'obtient jamais qu'une petite portion de cette substance, bien que ce soit là un produit constant de décomposition.

Enfin, on peut constater dans le tube la présence du chlorure de méthyle, que nous avons caractérisé par la couleur verte de la flamme et par la formation du sulfure de méthyle.

5° *Action de l'acide iodhydrique.* — Déjà à la température ordinaire, cet acide concentré (D = 2) attaque l'homoptérocarpine à la façon de l'acide chlorhydrique; il donne de l'iodure de méthyle et la même résine noire; en même temps, dépôt abondant d'iode.

6° *Action de l'acide sulfurique étendu.* — A 150°, l'acide sulfurique à $\frac{1}{10}$ transforme l'homoptérocarpine en une résine acide non cristallisable, à peine colorée en jaune. L'opération a été faite en chauffant sept heures, en tube scellé, une partie de substance avec 40 parties d'acide sulfurique à $\frac{1}{10}$. A l'ouverture du tube, pas de pression; le liquide aqueux, acide et incolore, ne renferme pas d'alcool méthylique libre ou combiné. Au fond du tube, se trouve une résine jaunâtre, opaline, ressemblant à du succin. Cette résine lavée est complètement soluble dans la potasse, d'où l'acide carbonique la précipite. Reprise par la benzine

bouillante, elle se dépose amorphe et blanche par refroidissement. Elle ne cristallise ni dans l'alcool ni dans les autres dissolvants habituels; elle ne fond qu'en se décomposant à haute température, en dégageant l'odeur de coumarine. Dans cette réaction, l'homoptérocarpine nous paraît subir une modification isomérique plutôt qu'un dédoublement; du reste, elle ne change pas de poids.

7° *Action de la potasse.* — La potasse en solution concentrée à 40 pour 100 n'attaque pas l'homoptérocarpine, même à 200° en vase clos. La potasse fondue l'attaque vers 240°; nous avons opéré entre 250° et 300°. En projetant l'homoptérocarpine par petites quantités, on observe des fumées blanches, dont l'odeur agréable rappelle celle de la coumarine; si l'on recueille ces vapeurs, on constate qu'elles laissent déposer, par condensation, une matière molle qui, reprise à chaud par l'alcool, abandonne à froid des aiguilles blanches et fines, fondant à 82° et offrant toutes les propriétés de l'homoptérocarpine inaltérée. On dissout dans l'eau le produit noir et boursouflé de la réaction, on filtre et neutralise la liqueur par l'acide sulfurique étendu : dépôt de flocons bruns amorphes. On filtre et l'on agite avec l'éther. Celui-ci, décanté, abandonne par évaporation un léger dépôt de substance qui donne, avec l'azotite de potassium et l'azotate d'aniline, un précipité cinabre, réaction qui est commune à plusieurs phénols, comme nous l'avons montré (1). Néanmoins, nous avons pu effectuer sur ce résidu toutes les réactions de la phloroglucine.

Il était important de rechercher si cette action décomposante de la potasse ne s'accompagnait pas de la formation d'un acide gras ou aromatique. Le liquide potassique, additionné d'acide sulfurique, n'a pas donné trace d'acide

(1) P. CAZENEUVE et L. HUGOUNENQ, *Bulletin de la Société chimique*, 1888.

volatil (nous avons spécialement recherché les acides formique et acétique). Le résidu de la distillation, agité avec de l'éther, ne donnait aucun acide aromatique (ni l'acide benzoïque, ni l'acide phtalique).

8° *Action de l'acide azotique.* — Nous avons étudié successivement l'action de l'acide azotique ordinaire et celle de l'acide azotique fumant sur l'homoptérocarpine; ce dernier réactif, en particulier, nous a conduits à un résultat très important qui jette un jour non douteux sur le noyau fondamental de cette substance.

a. A froid, au contact de 20 fois son poids d'acide azotique ordinaire, l'homoptérocarpine se transforme en une résine d'un vert intense, qui se dissout partiellement dans l'acide; peu à peu, les vapeurs rutilantes se dégagent; au bout de quelques jours à froid, plus rapidement si l'on chauffe, la solution verte devient brune, puis rouge.

La matière verte incristallisable, d'abord obtenue par précipitation par l'eau et lavages, paraît être un dérivé nitrosé correspondant à la formule $C^{24}H^{23}(AzO)O^6$. Cette formule exigerait en effet 3,2 d'azote pour 100; or l'expérience a donné 3,5. Ce dérivé est très instable; il se décompose par l'eau bouillante en donnant des substances résinoïdes.

b. L'acide azotique fumant donne des résultats plus nets. 20^{gr} d'homoptérocarpine ont été traités par 200^{gr} d'acide ajoutés peu à peu et en refroidissant pour modérer la réaction. Après une vive ébullition avec dégagement de vapeurs nitreuses, la réaction cesse, on précipite par l'eau, qui donne une résine rouge insoluble; le liquide jaune surnageant est évaporé à une douce chaleur jusqu'à 50^{cc}.

Par refroidissement, on obtient une cristallisation que nous avons reconnue être un mélange d'acide oxalique et d'orcine trinitrée. On sépare facilement ces deux corps par l'eau froide, qui enlève la totalité de l'acide oxalique; l'orcine trinitrée, moins soluble, a été caractérisée par

toutes ces réactions et par l'analyse élémentaire. Ce corps fond à 162°, il précipite les alcaloïdes, le sulfate de cuivre ammoniacal, il teint facilement la laine et la soie en jaune, il se combine à la naphtaline. Bouillie avec du cyanure de potassium, la solution se colore à la longue en rouge, mais bien moins rapidement que les solutions d'acide picrique; la solution aqueuse est précipitée par les acides minéraux et colorée en rouge brun par le perchlorure de fer; ce sont là tous les caractères de l'orcine trinitrée.

$0^{gr},1920$ de matière ont donné 14^{cc} d'azote, ramenés à 0° et à 760^{mm}; ce qui donne en poids $0^{gr},0178$, soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^5(AzO^2)^3O^2$.
Az.....	10,78	11,57

La substance analysée renfermait de l'acide oxalique, ce qui explique le résultat un peu faible de l'analyse.

Nous avons de plus préparé le dérivé barytique, en saturant la solution aqueuse par l'eau de baryte bouillante, filtrant et, après séparation de l'excès de baryte par l'acide carbonique, amenant à cristallisation. Nous avons obtenu de belles aiguilles jaunes, solubles dans l'eau chaude, détonant au delà de 150° et qui nous ont donné à l'analyse les résultats suivants :

Pour $0^{gr},1772$ de matière, $0^{gr},0929$ de sulfate de baryte; soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^5(AzO^2)^3O^2Ba+3H^2O$.
Ba...	30,77	30,58

Si, après l'attaque par l'acide fumant de l'homoptérocarpine, on étend d'eau, le liquide abandonne une résine rouge, qui cède à l'eau bouillante une matière colorante jaune, susceptible de s'unir à la baryte, dans les conditions

précisées plus haut. Ce corps est une poudre amorphe, incristallisable, de couleur jaune, et donnant à l'analyse, pour $0^{gr},2948$ de matière, $0^{gr},1759$ de sulfate de baryte, d'où :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^3(AzO^2)^3O^2Ba$.
Ba.....	35,09	34,77

La seule substance avec laquelle ces deux orcines trinitrées isomériques pourraient être confondues, à cause d'une certaine analogie des réactions générales, c'est la phloroglucine trinitrée. Or cette dernière exigerait 41,89 pour 100 de baryum pour la formule

$$[C^6(AzO^2)^3O^3]^2Ba^3 + 3H^2O,$$

et 44,33 pour 100 pour la formule

$$[C^6(AzO^2)^3O^3]^2Ba^3.$$

Ajoutons que le seul composé barytique connu de la trinitrophloroglucine est en aiguilles microscopiques insolubles dans l'eau bouillante, tandis que notre dérivé nitré est en aiguilles de près d'un demi-centimètre de longueur et très solubles dans l'eau bouillante.

9° *Action de quelques réactifs.* — Enfin, nous nous sommes assurés que ni l'hydrogène naissant, développé par l'amalgame de sodium, ni la phénylhydrazine, ni l'anhydride acétique, n'agissaient sur l'homoptérocarpine, ce qui éloigne l'idée de la présence, dans ce principe immédiat, d'une fonction d'alcool, d'aldéhyde ou d'acétone. Ajoutons que, sous l'influence des acides ou des alcalis étendus, elle ne donne pas trace de sucre, ce qui prouve que nous n'avons pas affaire à un glucoside.

10° *Constitution de l'homoptérocarpine.* — De l'étude précédente se dégagent quelques faits saillants qui nous permettent, sinon d'élucider complètement la constitution

de ce corps, du moins de jeter quelque jour sur la question.

La résistance de l'homoptérocarpine à la potasse concentrée, même à haute température, éloigne l'idée d'acide aussi bien que d'éther alcoolique ; nous venons de dire qu'on ne pouvait songer davantage ni à un alcool, ni à une aldéhyde, ni à une acétone, ni à un glucoside : il ne peut être ici question d'une base.

L'action de la potasse fondante qui donne de la phloroglucine, celle de l'acide azotique qui fournit des orcines trinitrées nous autorisent à admettre la présence de plusieurs noyaux orciniques dans la molécule. La formation de chlorure de méthyle sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, l'action de la potasse fondante qui développe beaucoup d'acide carbonique, la formation d'acide oxalique sous l'influence de l'acide azotique ne laissent aucun doute sur la présence de plusieurs groupements CH^3.

On remarquera toutefois que la mise en évidence de l'orcine n'a lieu qu'à la suite des agents énergiques de décomposition ; ces faits donnent à penser que nous avons probablement affaire à une sorte de polyorcine méthylée comparable aux polyglucosides : nous avons vu d'ailleurs que nous n'avons pu retirer du produit aucun couple acide ; l'orcine paraît y exister seule.

Ce sont là les points fondamentaux qui nous autorisent à penser que l'homoptérocarpine est un polyphénol condensé à noyaux orciniques. Malheureusement, l'absence presque complète de corps cristallisés et nettement définis parmi les dérivés de ce principe immédiat ne nous a pas permis de nous prononcer définitivement sur sa constitution.

III.

Ptérocarpine. — Ce corps est blanc, bien cristallisé, complètement insoluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool

froid, plus soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'éther qui l'abandonne de la solution bouillante en lamelles cristallines. Le sulfure de carbone ne dissout pas à froid la ptérocarpine ; il la dissout à l'ébullition. Le chloroforme l'abandonne en prismes magnifiques que M. Morel, chef des travaux chimiques à la Faculté des Sciences de Lyon, a déterminés, et sur lesquels il nous a fourni la Note suivante :

« Les cristaux se présentent en tables carrées, tronquées au sommet et biselées sur deux des côtés parallèles ; quelques-uns de ces cristaux atteignent 5^{mm} à 6^{mm} d'épaisseur.

» L'étude des éléments de symétrie de ces cristaux montre qu'ils appartiennent à un système clinorhombique dont la forme la plus générale est p, m, h^1, g^1, e^1, o^1, d^1_2. C'est la face h^1 qui présente le développement le plus considérable, développement qui donne aux cristaux la forme tabulaire qui les caractérise ; la face p est surtout développée perpendiculairement au plan de symétrie ; les faces m et g^1 sont relativement étroites et quelquefois presque linéaires : la face g^1 disparaît même quelquefois, mais alors la facette o^1 apparaît, elle aussi, à l'état linéaire ; le développement des faces m n'est pas toujours très symétrique ; souvent deux de ces faces, qui sont alors des faces parallèles, font presque disparaître dans leur développement les deux autres faces m ainsi que la face g^1. Quant aux faces d^1_2, elles paraissent assez régulièrement développées ; mais il est rare que des deux faces qui se trouvent à l'extrémité de la même arête o^1, l'une, celle de gauche, ne soit pas plus grande que celle de droite.

» La face e^1 mérite une mention spéciale ; son développement peut être variable, mais elle présente dans tous les cas une hémiédrie intéressante, car la face e^1 ne se rencontre, autant qu'on en puisse juger, que sur le côté droit des cristaux ; dans un cristal symétrique, cette même face ne se trouverait que sur le côté gauche ; il est

facile de reconnaître que les cristaux ainsi obtenus ne seraient pas superposables ; et, en effet, un pouvoir rotatoire considérable est corrélatif, dans les dissolutions de la substance, de l'hémiédrie que l'on vient de signaler. Il convient cependant de dire que la dissolution est fortement lévogyre, tandis que les cristaux sont hémièdres à droite. Mais il est facile de reconnaître que cette hémiédrie droite deviendrait une hémiédrie gauche si l'on prenait pour base du cristal la face h^1 dont le symbole serait alors p, tandis que les faces hémiédriques e^1 deviendraient les faces m ; il y aurait alors corrélation complète entre le signe de la rotation et la position des faces hémiédriques.

» Les rapports des axes sont

$$a : b : c = 0{,}6746 : 1{,}0000 : 0{,}5731;$$

l'inclinaison de l'axe c sur le plan des deux autres est

$$\omega = 82°12',$$

et l'angle antérieur à la base est

$$\alpha = 68°1'.$$

» Pour les éléments angulaires, on a obtenu les résultats suivants :

	Angles.	Mesurés.	Calculés.
	$m : h^1$	124°.18′	124°.15′
Sur h^1	$m : m$	68.30	68.30
	$m : g^1$	145.42	145.45
	$h^1 : g^1$	90	90
	$m : d^{\frac{1}{2}}$	138.21	138.27
	$m : p$	94.17	94.22
	$d^{\frac{1}{2}} : p$	125.55	125.55
	$d^{\frac{1}{2}} : h^1$	119.57	119.59
	$g^1 : e^1$	130.13	130.21
	$g^1 : p$	90	90
	$e^1 : p$	139.46	139.39
	$h^1 : o^1$	125.42	125.37
Sur o^1	$h^1 : p$	97.48	97.48
	$o^1 : p$	152.6	152.11

» On a marqué d'un astérisque les angles qui ont servi au calcul des axes et à la vérification des mesures. »

La ptérocarpine est fortement lévogyre ; pour une solution de $4^{gr},64$ dans 100^{cc} de chloroforme, nous avons obtenu $[\alpha]_j^v = -211°$. Chauffé au-dessus de 145°, ce corps se ramollit et fond à 152° en se colorant légèrement en jaune ; soumis à l'analyse élémentaire, il nous a donné les résultats suivants :

Pour $0^{gr},5249$ de matière, $1^{gr},3185$ de CO^2 et $0^{gr},2285$ de H^2O ; soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{18}O^5$.
C.....	68,50	68,18
H.....	4,83	4,54

Pour déterminer le poids moléculaire et fixer la formule, nous avons eu recours ici, comme pour l'homoptérocarpine, à l'analyse d'un dérivé bromé que nous avons obtenu dans les conditions suivantes : on fait réagir petit à petit deux molécules de brome sur une molécule de ptérocarpine, présumée $C^{20}H^{16}O^6$, les deux corps étant en solution sulfocarbonique ; le liquide se trouble et noircit, il se dégage de l'acide bromhydrique. On abandonne à l'évaporation spontanée à froid ; le résidu brun est traité au bain-marie par une lessive faible de soude ; on lave à l'eau, sèche et reprend par la benzine ; on filtre, évapore à sec et reprend par un mélange de benzine et d'alcool fort à chaud. Par refroidissement, il se dépose de fines aiguilles jaunâtres qui, exprimées et séchées, ont donné à l'analyse, pour $0^{gr},3999$ de matière, $0^{gr},1475$ de bromure d'argent, soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{15}BrO^5$.
Br.....	18,46	18,66

La formule $C^{10}H^{7}BrO^{3}$ exigerait 31,37 ; cette analyse nous conduit donc à adopter pour la ptérocarpine la formule $C^{20}H^{16}O^{6}$, qui en fait un homologue inférieur de l'homoptérocarpine $C^{24}H^{24}O^{6}$, ne différant de celle-ci que par $4CH^{2}$.

Du reste, les propriétés chimiques de ces deux principes sont à peu près identiques.

Nous avons répété avec la ptérocarpine toutes les réactions mises en œuvre avec l'homoptérocarpine : action de la potasse en solution concentrée à haute température, de la potasse fondante, de l'acide chlorhydrique concentré, de l'acide sulfurique étendu, de l'acide azotique ordinaire et fumant. Nous avons obtenu les mêmes phénomènes de coloration et de décomposition.

Toutefois, avec la ptérocarpine l'attaque par l'acide ordinaire est plus vive. Mais en attaquant la ptérocarpine par des doses d'acide azotique progressivement concentré, on arrive à la décomposer tranquillement et l'on forme, comme avec l'homoptérocarpine, des orcines trinitrées.

Il n'est pas douteux, d'après ce qui précède, que nous ne soyons en présence d'un homologue inférieur renfermant le même noyau fondamental et ne différant que par les radicaux de substitution.

ÉTUDE SUR LES COUCHES ÉLECTRIQUES DOUBLES;

PAR M. M. KROUCHKOLL.

INTRODUCTION.

Dans cette partie de mon travail, je me propose d'étudier une série de phénomènes électriques qui se produisent dans certaines conditions au contact de corps hétérogènes. Ces phénomènes sont : 1° la variation de la constante capillaire à la surface des liquides isolants, non miscibles à l'eau, en contact avec ce liquide; 2° la polarisation des métaux solides par l'extension de leur surface de contact avec un électrolyte, et 3° la polarisation des métaux pendant leur mouvement dans un liquide conducteur.

Au premier abord, ces phénomènes ne paraissent pas présenter de liens communs; mais, si on les examine de près, on s'aperçoit qu'ils peuvent être rattachés à la même théorie générale, à la théorie de la couche double imaginée par M. Helmholtz, en 1847, pour expliquer la chute de potentiel qui existe au contact de deux corps hétérogènes.

Cette théorie, que son auteur a appliquée à un grand nombre de phénomènes électriques, m'a guidé dans la plus grande partie de mon travail, et les expériences qui seront rapportées plus bas tendent à la confirmer. Je crois donc utile de l'exposer en tête de cette étude, d'après les Mémoires originaux de M. Helmholtz, où elle est développée à trois reprises différentes.

Historique de la théorie.

On connaît l'expérience fondamentale de Volta (1) : deux plateaux, l'un de zinc, l'autre d'argent, maintenus par des manches isolants, sont mis en contact ; après leur séparation, on constate que le plateau de zinc a acquis une charge positive et le plateau de cuivre une charge négative. Volta admet, dans l'hypothèse d'un seul fluide électrique, que le contact seul des deux corps hétérogènes imprime au fluide électrique une *impulsion* ou un déplacement qui communique à chacun des corps des tensions électriques égales et de signes contraires, et il voit dans cette expérience une des meilleures confirmations de ses idées (2). Pour lui, le système des deux plateaux en con-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. XL, p. 244 ; 1881.

(2) Il est peut-être intéressant de remarquer que Volta, dans son célèbre Mémoire *Sur l'électricité dite galvanique* (*Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. XL, p. 225), commence par exposer la série d'expériences faites par lui avec la double lame zinc-argent, où l'intervention des doigts humides de l'opérateur prête à des critiques sérieuses, et il ne cite l'expérience en question, qui est certainement la meilleure, que vers la fin du Mémoire et sans lui attribuer plus d'importance qu'aux autres. Cette expérience ne lui sert pas de point de départ pour sa théorie ; il la cite uniquement pour montrer que l'intervention de la main de l'opérateur ne modifie pas les résultats des expériences.

Tout autrement en ont jugé les membres de la Commission de l'Académie des Sciences nommée pour faire un Rapport sur les expériences de Volta. Biot, chargé du Rapport, le commence ainsi : « Le fait principal dont tous les autres dérivent est le suivant... », et il décrit l'expérience des deux plateaux. La Commission avait donc bien jugé que c'était là l'expérience fondamentale. Biot ajoute même que, dans cette expérience, la quantité d'électricité accumulée sur l'un des plateaux ne suffit pas pour écarter les pailles de l'électromètre condensateur. Il faut, pour atteindre ce résultat, renouveler plusieurs fois le contact des deux plateaux et, après chaque contact, toucher le plateau collecteur de l'électromètre. Cette précaution n'est pas indiquée dans le Mémoire de Volta.

On a voulu voir dans le mot *tension*, qui revient souvent dans le Mémoire de Volta, l'équivalent du terme actuel : *différence de poten-*

tact est à la fois un « moteur » électrique et un « condensateur ». Toutefois, une partie de l'explication théorique de Volta paraît être en contradiction avec les faits connus. D'après lui, les différents métaux *repoussent* le fluide électrique avec des forces différentes, de sorte que la plus grande condensation ne se produit pas aux points de contact des deux plateaux parallèles, mais le fluide est poussé des points de contact vers les autres points où il se condense (¹). Cette hypothèse paraît en contradiction avec ce fait que la quantité d'électricité qui reste sur les plateaux, après leur séparation, est d'autant plus grande que les plateaux sont plus polis, qu'ils s'appliquent mieux l'un sur l'autre, par suite d'autant plus grande que le nombre de points de contact est plus considérable.

On connaît la grande discussion soulevée par la théorie du contact de Volta. L'expérience fondamentale a été reprise par un grand nombre de physiciens, en particulier par Pfaff et Peclet, dans des conditions très variées, et l'interprétation de Volta semblait être mise hors de doute. Mais à l'époque de Volta, et même longtemps après lui, la notion d'énergie était encore inconnue et les partisans de la théorie de contact ne se rendaient pas compte du rôle que joue le travail chimique d'une pile dans la production du courant qu'elle fournit. Volta et ses partisans

---

tiel. Il est certain que Volta se rendait parfaitement compte que ce qui caractérise l'état électrique des deux plateaux en contact n'est pas la charge que prend chacun d'eux, mais quelque chose qui est indépendant de la forme et des dimensions des plateaux, qui ne dépend que de leur nature, et Volta exprime ce fait en disant que les plateaux prennent des « tensions » contraires ou des « forces électriques » contraires. Mais il est évident que l'écart des pailles de son électromètre mesure plutôt la densité électrique que la différence de potentiel. Si l'on s'en tient à la définition qu'en donne Biot dans son Rapport, le mot *tension* est l'équivalent de *force électrique*. [Voir *Rapport sur les expér. du Cit. Volta par le cit. Biot* (*Mémoires de l'Institut nat.*, t. V, an XII ; p. 195.)]

(¹) *Gilbert's Ann.*, t. IX, p. 380, 1801; et t. XII, p. 498, 1803.

ne désespéraient pas de trouver un corps, parmi ceux qui ne suivent pas la loi des tensions, qui ne fût pas électrolysé par le courant. Un tel corps intercalé entre deux métaux aurait pu fournir un courant électrique indéfiniment sans aucune dépense. Aussi Faraday (1), qui avait déjà la notion précise de l'énergie et du rapport entre ses différentes manifestations, objectait-il avec raison que, pour les partisans de la théorie de Volta, le contact apparaît comme une force capable de produire des quantités illimitées d'électricité, par suite de travail mécanique et de lumière.

La grande autorité de Faraday, de Becquerel et de La Rive fit abandonner la théorie du contact même au pays de son auteur, où les théories de Fabroni prévalurent. Volta ne conserva de partisans que parmi les physiciens allemands. Ohm (2) établit sa théorie mathématique de la pile, en admettant les idées du célèbre inventeur de cet appareil. Plus tard, M. Helmholtz reprit l'idée fondamentale de Volta, mais il modifia sa théorie de façon à la mettre en accord avec les faits.

Dans son Mémoire de 1847 : *Sur la conservation de l'énergie* (3), M. Helmholtz montra tout l'avantage qu'on pouvait tirer de la théorie du contact, pourvu qu'on fasse intervenir la nouvelle notion d'énergie. Pour la première fois, il mit en évidence la différence capitale qui existe entre la force de contact, qui agit aux points où deux métaux de nature différente se touchent et produit leurs « tensions libres », et le phénomène chimique qui fournit l'énergie du courant.

M. Helmholtz admet que les conducteurs de la deuxième classe de Volta ne suivent pas la loi des tensions, préci-

(1) FARADAY, *Exper. Res.*, 17e série. *Philos. Transact.*, 1840; p. 1, n° 2071.

(2) OHM, *Galvanische Kette;* 1827.

(3) *Wissenschaftliche Abhandlungen*, t. I, p. 47 et suiv.

sément parce qu'ils ne peuvent conduire l'électricité que par électrolyse. Il introduit ainsi la nécessité de la réaction chimique chaque fois que des conducteurs des deux classes sont réunis en une chaîne fermée. Pour expliquer les charges que prennent par le contact les conducteurs de la première classe, M. Helmholtz admet que les différentes substances chimiques exercent sur les deux électricités des attractions différentes qui ne se manifestent qu'à de très petites distances, tandis que les électricités mêmes agissent les unes sur les autres à des distances plus grandes. Ainsi, d'après M. Helmholtz, et contrairement à l'hypothèse de Volta, la plus grande quantité d'électricité sera accumulée aux points de contact. La « tension libre » de M. Helmholtz est, d'après la définition qu'il en donne, l'équivalent du potentiel de Green ou de la « fonction potentielle » de Gauss (1). Toutefois, la notion de différence de potentiel au contact de deux métaux a été introduite dans la Science par Kirchhoff. Dans son Mémoire : *Sur l'établissement des lois d'Ohm par une méthode qui se rattache à la théorie de l'Électrostatique* (2), il montre que la différence électrique qui caractérise deux conducteurs en contact n'est autre chose qu'une différence de potentiel.

M. Helmholtz expose la partie essentielle de sa théorie dans son Mémoire de 1847; mais le terme « couche double » ne s'y trouve pas encore, quoique l'idée y soit déjà. La définition de la couche double se trouve pour la première fois dans un autre Mémoire : *Sur les lois de la distribution des courants...* (3). Quant à la théorie de la couche double, telle que M. Helmholtz la conçoit, elle se trouve exposée en détail dans un Mémoire de 1879, inti-

(1) *Abhandl.*, t. I, p. 488.
(2) *Wissenschaftliche Abhandlungen*, p. 50.
(3) *Abhandl.*, t. I, p. 475.

tulé : *Études sur les couches limites électriques* (*Studien ueber elektrische Grenzschichten*) (¹), auquel j'emprunte à peu près tout l'exposé qui va suivre.

Théorie de la couche double.

M. Helmholtz entend par une *couche double* deux couches électriques uniformes, égales et de signes contraires, séparées par un intervalle extrêmement petit. Une telle couche double doit se trouver au contact des conducteurs hétérogènes pour produire la chute de potentiel. Lorsqu'un plateau de zinc et un plateau de cuivre, réunis métalliquement, se rapprochent l'un de l'autre, il s'accumule sur les deux faces en regard deux couches électriques (une couche positive sur la surface du plateau de zinc, une couche négative sur la surface du cuivre), dont la densité augmente à mesure que la distance entre les plateaux diminue. M. Helmholtz appelle *moment de la couche double* le produit De, D étant la distance de deux plateaux et e la densité électrique sur la surface du zinc. Ce produit, qui est égal à la différence de potentiel des plateaux divisée par 4π, reste constant quelle que soit la distance des plateaux; il ne change pas lorsque les deux plateaux viennent à s'appliquer l'un contre l'autre.

Nous pouvons avoir une idée de la grandeur de l'intervalle entre les deux couches formant la couche double. En effet, Sir W. Thomson a fait remarquer que la formation de cette couche double représente un travail égal en unités électrostatiques, par unité de surface, à

$$\tfrac{1}{2}(P - P_1)e = 2\pi D . e^2 = \frac{(P - P_1)^2}{8\pi D}.$$

Ce travail peut être effectué soit mécaniquement par les

(¹) *Abhandl.*, t. I, p. 854.

forces attractives qui agissent entre les deux plateaux réunis métalliquement, par suite chargés, pendant qu'ils s'approchent l'un de l'autre, soit sous forme de chaleur, si l'on approche les deux plateaux isolés et qu'on les mette ensuite en communication au moyen d'un fil métallique, afin de les charger. Le courant électrique qui parcourrait le fil au moment de la formation de la couche double dégagerait une certaine quantité de chaleur, d'après les lois de Riess. Ce travail serait infiniment grand si $D = o$, par suite $e = \infty$. Sir W. Thomson fait observer que, si l'on suppose les deux plateaux transformés en feuilles tellement minces qu'au delà de cette épaisseur ils ne pourraient plus retenir la couche double, on aura atteint le maximum de travail électrique qu'ils peuvent produire par leur contact. Ce maximum est au plus équivalent à la chaleur de combinaison des deux plateaux. Partant de là, Sir W. Thomson a calculé une valeur minima pour D, et il trouve $D = \frac{1^{mm}}{3.10^7}$. Nous verrons que le même nombre, pour la distance des deux couches électriques, a été obtenu par d'autres méthodes.

L'hypothèse de la couche double étant admise, M. Helmholtz établit la loi des tensions de Volta en exprimant la condition d'équilibre électrique dans la couche double à l'aide d'une équation analogue à celle des vitesses virtuelles (¹). Comme nous avons dit, M. Helmholtz voit l'origine de la force qui produit le travail nécessaire pour la formation de la couche double, dans la différence d'attraction que les deux métaux exercent sur les deux électricités. Il y a donc au contact de deux métaux hétérogènes deux sortes d'actions : des actions entre les deux électricités et des actions entre la matière des métaux et les électricités. Ce sont ces actions qui maintiennent les

(¹) Cette équation se trouve déjà dans le Mémoire de 1847.

deux couches électriques en regard, malgré la différence de potentiel qui tend à les réunir. L'équilibre sera atteint lorsque ces deux sortes d'actions se seront neutralisées, de façon que le travail des forces moléculaires et électriques pendant le passage d'une molécule électrique de l'un des métaux à l'autre soit nul.

Soit K_c la quantité d'énergie potentielle produite par l'attraction qu'exerce le cuivre sur l'unité d'électricité positive, lorsque celle-ci se trouve à une grande distance par rapport aux forces moléculaires, quantité d'énergie qui sera perdue lorsque cette unité d'électricité aura pénétré à l'intérieur du cuivre. Soit K_z la quantité correspondante pour le zinc. La quantité d'énergie potentielle créée par le passage d'une quantité d'électricité dE du cuivre au potentiel P_c au zinc au potentiel P_z sera

$$dE(K_c - K_z - P_c + P_z),$$

et ce travail devra être nul à l'état d'équilibre; on a

$$P_c - K_c = P_z - K_z$$

ou bien

$$P_z - P_c = K_z - K_c.$$

La différence de potentiel au contact cuivre-zinc a donc une valeur constante.

Si l'on prend un troisième métal, le platine par exemple, on aura

$$P_p - P_c = K_p - K_c$$

ou

$$P_p - P_z = K_p - K_z = K_p - K_c + (K_c - K_z),$$

équation qui exprime la loi des tensions.

Les quantités K, que M. Helmholtz nomme *constantes galvaniques des métaux*, déterminent la place respective de chaque métal dans la série des tensions. Elles augmentent lorsque, dans la série des métaux, on s'éloigne

des métaux nobles aux métaux facilement oxydables (1).

La loi des tensions ne s'applique qu'à une chaîne formée de corps pris à la même température et qui conduisent sans se décomposer. Dans une telle chaîne, l'électricité tend vers un état d'équilibre. Mais si l'on intercale dans la chaîne des conducteurs électrolytiques, l'équilibre ne peut pas s'établir : l'électricité ne reste pas au repos, en raison des réactions chimiques qui se produisent.

M. Helmholtz applique la théorie de la couche double au développement de l'électricité par le frottement : le dégagement d'électricité sur le plateau de verre d'une machine électrique et sur les coussins enduits d'amalgame est dû, d'après l'éminent physicien, au contact intime de ces deux corps, contact qui produit dans ce cas une couche double analogue à celle qui se forme au contact d'un plateau de zinc et d'un plateau de cuivre. Seulement, dans ce dernier cas, les deux corps en contact étant bons conducteurs, la charge qu'ils gardent après leur séparation est celle qui se trouvait en un point de leur surface au dernier instant de leur contact; la plus grande partie des électricités de la couche double se recombine pendant la séparation des plateaux, l'électricité revenant à l'équilibre, dans les bons conducteurs, avec une vitesse en comparaison de laquelle la vitesse dans les mouvements mécaniques est négligeable. Par un calcul très simple, M. Helmholtz montre que, si le plateau de zinc gardait toute la charge qu'il possède pendant qu'il touche le plateau de cuivre maintenu en communication avec le sol, son potentiel, après la séparation, deviendrait 39270000 fois plus grand, et il pourrait fournir des étincelles de 891^{cm} de longueur (2).

---

(1) *Abhandl.*, t. I, p. 910.

(2) En effet, en désignant par A la différence de potentiel des deux

Au contraire, dans le cas où l'un des corps en contact est un mauvais conducteur, comme dans les machines électriques à frottement, les électricités de la couche double ne se recombinent pas, après la séparation des surfaces en contact. Il en résulte, comme le montre le calcul, que le potentiel du plateau de verre croît rapidement, et derrière la ligne de séparation des deux corps en contact des étincelles pourraient jaillir. Le rôle de l'enveloppe de soie qu'on ajoute ordinairement aux machines à frottement serait précisément d'empêcher les étincelles, la soie étant électriquement opposée au plateau, comme la surface des coussins enduite d'amalgame. De cette manière, la couche double se conserve jusqu'au bord où le verre se sépare de l'étoffe, et il n'y a pas de

---

plateaux, par D la distance entre les deux moitiés de la couche double, la densité σ de l'électricité sur le plateau de zinc sera donnée par la formule

$$4\pi\sigma = \frac{A}{D},$$

et la charge du plateau, supposé circulaire, et de rayon R, sera

$$\pi R^2 \sigma = \frac{AR^2}{4D}.$$

La capacité d'un plateau circulaire isolé, de rayon R, étant $\frac{2R}{\pi}$, le potentiel du plateau de zinc, après la séparation, sera

$$P = \frac{\pi R^2 \sigma}{\left(\frac{2R}{\pi}\right)} = \frac{1}{2}\pi^2 R\sigma = \frac{1}{8}\pi\frac{RA}{D}.$$

Si $R = 10^{cm}$ et $D = \frac{1^{mm}}{10^6}$, on aura

$$P = 39270000\,A.$$

D'après Sir W. Thomson, une pile de 5510 daniells donnerait entre deux plateaux faiblement courbés une étincelle de $\frac{1^{cm}}{8}$ de longueur. En supposant $A = 1^d$, on trouve, pour la longueur de l'étincelle que pourrait fournir le plateau de zinc, 891^{cm}. (Voir *Abhandl.*, t. I, p. 860-861.)

décharges notables sous forme d'étincelles, les deux corps en présence étant isolants.

M. Helmholtz explique d'une manière analogue les phénomènes lumineux qu'on observe dans la chambre barométrique pendant les déplacements de la colonne mercurielle et les courants de frottement décrits par M. Zöllner (¹).

Dans le cas d'un métal en contact avec un liquide, M. Helmholtz admet l'hypothèse de Grotthus.

Modification de la couche double normale par la polarisation et par l'absorption de gaz.

La différence de potentiel au contact de deux métaux ne varie pas lorsqu'à travers le contact on fait passer un courant, tant que la température des métaux est maintenue constante. Le seul passage du courant à travers les métaux ne provoque pas de phénomènes chimiques et la nature du contact ne change pas. Il en est autrement lorsqu'un métal se trouve en contact avec un liquide conducteur. La différence de potentiel et la force électromotrice du contact se modifient lorsqu'à travers ce contact on fait passer un courant. Les liquides ne pouvant conduire l'électricité que par électrolyse, en se décomposant, il en résulte une série de phénomènes d'ordre physique et chimique, qui altèrent la nature du contact et qui font varier la différence de potentiel au contact du métal et du liquide.

Lorsque deux électrodes, plongeant dans un électrolyte, sont maintenues à des potentiels différents au moyen d'une pile dont la force électromotrice est insuffisante à produire la décomposition, des atomes de l'ion positif (d'hydrogène) s'accumulent le long de la surface de l'électrode négative,

(¹) *Poggend. Ann.*, t. CLVIII, p. 479-539; 1876.

et des atomes chargés négativement (d'oxygène) s'accumulent de la même manière près de la surface de l'électrode positive, jusqu'à ce que le potentiel à l'intérieur du liquide ait pris une valeur constante. Les atomes positifs attirent à la surface de l'électrode une quantité correspondante d'électricité négative, et il se forme ainsi le long de la cathode une couche double, dont la moitié positive est dans le liquide, pendant que le long de l'anode il se forme une autre couche double, dont la moitié négative est dans le liquide. Les moments de chacune des deux couches doubles vont en augmentant jusqu'à ce qu'elles aient produit une chute de potentiel égale et contraire à celle que l'ensemble des forces électromotrices mises en jeu dans la pile et aux différents contacts tend à entretenir entre les deux électrodes.

Il s'établit alors un nouvel état d'équilibre, qui est celui de la *polarisation*. Une électrode polarisée plongeant dans l'électrolyte représente donc l'une des armatures d'un condensateur à énorme capacité, l'intervalle entre les deux moitiés de la couche double, l'une distribuée sur l'électrode, l'autre attachée aux molécules de l'ion en regard, étant extrêmement petit, quoique fini.

La formation de ce condensateur, ou de la couche double de polarisation, exige une quantité d'électricité assez notable, en raison de la grande capacité du condensateur, et cette électricité est fournie par le courant *polarisant* ou courant de charge au moment où l'on ferme la pile, courant dont l'intensité diminue très rapidement. Vient-on à supprimer la pile polarisante et à réunir les deux électrodes directement, les couches doubles se détruisent, le condensateur se décharge, et le circuit sera parcouru par un courant contraire au courant polarisant, qui diminue très rapidement : c'est le courant de *dépolarisation*.

Donc, même lorsque la force électromotrice de la pile ne produit pas d'électrolyse, elle produit une polarisation des électrodes qui correspond à une dépense d'énergie, puisque le courant de dépolarisation peut la restituer sous forme de courant, par suite sous forme de chaleur et de travail. En d'autres termes, même quand il n'y a pas de phénomène chimique d'électrolyse, il y a déjà un phénomène physique, qui est la polarisation des électrodes.

Les deux électrodes se comportent comme un double condensateur et l'on peut avoir les conditions analytiques de l'équilibre correspondant à l'état de polarisation, en exprimant que les deux moitiés positives de chaque couche contiennent la même quantité d'électricité E. En désignant par S_1 et S_2 les surfaces des deux électrodes, par C_1 et C_2 leurs capacités par unité de surface (celles-ci pouvant être des fonctions de l'épaisseur de la couche) et par φ_1, φ_2 et φ_0 les potentiels des lames métalliques et du liquide, on aura (¹)

$$(1) \qquad \begin{cases} E = S_1 C_1 (\varphi_1 - \varphi_0), \\ E = S_2 C_2 (\varphi_0 - \varphi_2). \end{cases}$$

D'autre part, en désignant par G_1 et G_2 les constantes galvaniques des deux électrodes et par L une quantité correspondante pour le liquide, nous pourrons exprimer qu'à l'état d'équilibre l'énergie potentielle qu'acquiert l'unité d'électricité positive en passant de l'une des électrodes à l'autre est nulle. Nous pouvons écrire, en appelant A la force électromotrice de la pile,

$$(\varphi_1 - G_1 - \varphi_0 + L_1) + (\varphi_0 - L_1 - \varphi_2 + G_2) - A = 0$$

(¹) HELMHOLTZ, *Abhandl.*, t. I, p. 913.

ou bien

$$(2) \qquad \varphi_1 - G_1 - \varphi_2 + G_2 = A.$$

De ces équations, on tire facilement

$$(3) \quad \begin{cases} E\left(\frac{1}{S_1 C_1} + \frac{1}{S_2 C_2}\right) = A + G_1 - G_2, \\ \varphi_1 - \varphi_0 = (A + G_1 - G_2)\,\frac{S_2 C_2}{S_2 C_2 + S_1 C_1}, \\ \varphi_0 - \varphi_2 = (A + G - G_2)\,\frac{S_1 C_1}{S_1 C_1 + S_2 C_2}. \end{cases}$$

La différence $G_1 - G_2$ est, comme nous avons vu plus haut, égale à la différence de potentiels au contact des deux métaux formant les électrodes.

Si l'une des électrodes, S_2 par exemple, est très grande par rapport à l'autre et que les deux électrodes soient formées du même métal, $G_1 - G_2 = 0$ et $\frac{1}{S_2 C_2}$ pourra être négligé par rapport à $\frac{1}{S_1 C_1}$. La première équation du groupe (3) permettra de calculer E, si C_1 et S_1 sont connus, ou mieux, de trouver C_1 si l'on mesure A et E (1).

Les deux autres équations du même groupe montrent que, dans ces conditions, $\varphi_1 - \varphi_0$ devient presque égal à A, tandis que $\varphi_0 - \varphi_2$ est très petit. Cela veut dire que si l'une des électrodes est très grande par rapport à l'autre, la grande ne se polarise presque pas : toute la polarisation se porte sur la petite électrode (2).

---

(1) E peut être mesuré soit pendant la charge, comme l'a fait M. Blondlot (*Journal de Physique*, 1re série, t. X, p. 277, 333, 434), soit en déchargeant le voltamètre, comme l'a fait Varley (*Proc. R. S.*, jan. 12, 1871; et *Philosoph. Transact.*, vol. CLXI, Part I, p. 129).

(2) C'est l'artifice employé dans l'électromètre capillaire de M. Lippmann.

Cet état d'équilibre persiste tant qu'il ne se produit rien qui soit capable d'enlever de l'électricité aux couches doubles. Mais si la force électromotrice de la pile polarisante s'accroît et arrive à décomposer l'électrolyte, les ions se séparent du liquide à l'état neutre en cédant une moitié de leur électricité et en empruntant une égale quantité d'électricité de nom contraire à l'électrode. En même temps, il se produit un travail électrique et un travail moléculaire. Le travail électrique à la cathode est dû au passage d'une quantité d'électricité — E du potentiel de l'électrode à celui du liquide. Le travail moléculaire consiste principalement en ce que les équivalents positifs (+ E) liés au cation s'en séparent, et qu'en échange des équivalents négatifs (— E) s'y introduisent. En outre, il faut tenir compte des travaux plus faibles provenant de la dissolution et du changement d'état moléculaire. Si l'on désigne par K_1 l'ensemble des travaux moléculaires, le travail qu'il faudra fournir pour chaque unité d'électricité positive passant à l'électrode négative sera exprimé par

$$\varphi_1 - G_1 + K_1 - \varphi_{0,1},$$

$\varphi_{0,1}$ représentant la valeur du potentiel à l'intérieur du liquide à l'endroit de la moitié extérieure de la couche double (¹). Tant que ce travail sera positif, le passage de l'électricité n'aura pas lieu. Mais ce passage se produira dès que la valeur de ce travail commencera à devenir négatif.

La valeur maxima que la différence de potentiel pourra atteindre pendant la polarisation sera donc

$$\varphi_1 - \varphi_{0,1} = G_1 - K_1. \tag{4}$$

On aura une équation analogue pour l'anode.

(¹) *Abhandl.*, t. I, p. 914.

A partir du moment où cette valeur de la différence de potentiel commencera à être dépassée, l'électrolyse se produira.

Il peut arriver que l'équation $\varphi - G - \varphi_{0,1} = K$ soit satisfaite déjà avant la fermeture du circuit, et alors le courant ne changera rien à cet état; il n'aura pas à former une nouvelle couche double à l'électrode où cette condition est satisfaite. Ce cas se présenterait, d'après M. Helmholtz, dans les piles à courants constants où un métal plonge dans une dissolution de son sel. Lorsque deux électrodes du même métal plongent dans une dissolution du sel de ce métal, la condition précédente étant satisfaite aux deux électrodes, l'anion et le cation étant formés par le même métal, il ne se produit pas de couches doubles aux électrodes et la décomposition commence immédiatement, si faible que soit le courant. Lorsque l'une des électrodes seulement est formée avec le métal que contient l'électrolyte, la condensation se produira seulement sur l'autre électrode, et l'électrolyse aura lieu lorsque la couche double aura atteint sur cette autre électrode une épaisseur suffisante pour satisfaire à la condition énoncée plus haut. Un métal ne pourra donc pas se polariser dans une dissolution de son sel. On conçoit qu'en introduisant dans un électrolyte contenant une électrode polarisée une dissolution d'un sel de cette électrode, la couche double produite par le courant polarisant devra se détruire immédiatement et l'électrode se dépolariser. On sait que M. Lippmann a trouvé qu'un métal se dépolarise dans une dissolution de son sel (¹).

En résumé, la polarisation, dans la théorie de M. Helmholtz, ne serait autre chose que la formation d'une couche double, grâce à la condensation de l'électricité, amenée par le courant, sur l'électrode et sur la surface du liquide

(¹) *Journal de Physique*, 1re série, t. VIII, p. 43; 1879.

en contact avec celle-ci : une électrode polarisée formerait donc avec l'électrolyte un condensateur dont la lame isolante serait l'intervalle entre les molécules des ions et la surface métallique. S'il en est ainsi, on pourra, en polarisant un métal dans un électrolyte, modifier l'épaisseur de la couche double normale, et par là la différence de potentiel qui existe au contact du métal et de l'électrolyte, et même intervertir le sens des deux moitiés de la couche double. Par exemple, si un métal, comme le mercure, forme au contact d'un électrolyte une couche double dont la moitié positive est sur le métal, on pourra, en polarisant le mercure négativement (par l'hydrogène), diminuer d'abord l'épaisseur de cette couche, l'annuler et en changer le sens, c'est-à-dire former une nouvelle couche double où la moitié négative sera sur le métal, suivant la force électromotrice du courant de charge.

L'idée de l'analogie d'une surface métallique polarisée et d'un condensateur serait due, d'après M. Helmholtz (1), à Sir W. Thomson. Elle a été confirmée expérimentalement par Varley (2) et par Maxwell.

Dans son *Traité d'Électricité*, Maxwell, faisant ressortir toutes les analogies expérimentales d'un voltamètre polarisé et d'une bouteille de Leyde, cite entre autres le phénomène de la décharge résiduelle comme étant commun aux deux appareils en question. « En effet, dit-il, si, après avoir réuni les électrodes (du voltamètre) pendant un temps suffisant pour produire la décharge, en apparence complète, on les sépare pour un temps, puis on les réunit de nouveau, on obtient une seconde décharge

(1) *Abhandl.*, t. I, p. 902.

(2) Varley a eu le premier l'idée de chercher la capacité d'un voltamètre. Il a même déterminé, au moyen de cette capacité, la distance entre les deux couches doubles. (Voir *Philosoph. Transactions*, t. CLXI, Part I, p. 129.)

allant dans le même sens que la première (1). » M. Bernstein a montré que la décharge d'un voltamètre est oscillatoire comme celle d'un condensateur ordinaire. Les particularités de la décharge d'un condensateur se reproduisent donc dans la décharge d'un voltamètre.

Complications d'ordre chimique.

Jusqu'à présent j'ai examiné la polarisation débarrassée de toutes les complications qui l'accompagnent. Mais, en fait, il se produit pendant la charge d'un voltamètre une série de complications d'ordre chimique qui font qu'une électrode polarisée n'est pas en tous points identique à un condensateur à isolement parfait. Le courant de charge dure dans le voltamètre bien plus longtemps que dans le cas d'un condensateur, diminue plus lentement que le courant de décharge, qui n'est pas non plus instantané, et en réalité ne cesse jamais. Ce courant très faible vient compenser la dissipation ou la déperdition spontanée de la polarisation, comme l'a montré M. Blondlot (2).

Toutefois, l'analogie du voltamètre et du condensateur se continue même dans les complications. En effet, dans un condensateur où la lame isolante n'est pas un gaz, mais une substance solide, comme le verre par exemple, le courant de charge ne s'arrête pas non plus d'une façon complète. Il se produit le phénomène de la pénétration, qui augmente la durée de la charge; celle-ci peut même se prolonger indéfiniment sous forme d'un courant excessivement faible, comme dans le cas du voltamètre. De même la décharge du condensateur n'est pas instantanée lorsque la pénétration est grande. En outre, dans un condensa-

(1) MAXWELL, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, t. I, p. 360.

(2) *Journal de Physique*, 1re série, t. X, p. 333.

teur il y a la déperdition spontanée, qui est l'analogue de la dissipation spontanée de la polarisation. Un voltamètre se comporte donc comme un condensateur dont la lame isolante n'est pas un isolant parfait.

Polarisation du platine.

Un cas remarquable dans l'étude de la polarisation, remarquable par les complications d'ordre chimique qu'il présente, est celui où les deux électrodes sont en platine et où les ions sont l'hydrogène et l'oxygène.

On sait, depuis les recherches de Graham sur l'absorption des gaz par les métaux, que le platine peut absorber l'hydrogène en quantité notable, quoique moindre que n'en absorbe le palladium. Quant à l'absorption de l'oxygène, Graham n'a pu la mettre en évidence.

Toutefois, les expériences de M. Helmholtz sur la polarisation dans les liquides privés de gaz [1] avaient déjà montré que l'oxygène devait s'absorber par le platine comme l'hydrogène, seulement en quantité plus faible. M. Helmholtz explique ainsi le courant persistant dans un voltamètre polarisé par l'effet des gaz occlus dans l'électrode ou dissous dans l'électrolyte. Ces gaz, par leurs combinaisons réciproques à l'intérieur du liquide, accompagnées de pénétration [2] dans les électrodes, produiraient ce courant faible que M. Helmholtz appelle *courant de convection* [3]. Ce courant existerait donc sans qu'il y ait dégagement apparent de gaz aux électrodes.

Depuis, les conclusions de M. Helmholtz ont été con-

---

[1] *Abhandl.*, t. I, p. 828.

[2] Les expériences de M. Root (HELMHOLTZ, *Abhandl.*, t. I, p. 835) sur la pénétration de la polarisation dans le platine prouvent que les ions, surtout l'hydrogène, peuvent traverser ce métal.

[3] *Abhandl.*, t. I, p. 828.

firmées par M. Berthelot (1) au moyen de mesures calorimétriques directes. M. Berthelot a montré, en effet, que le platine absorbait non seulement l'hydrogène, mais encore l'oxygène, en quantité, il est vrai, moindre que le premier gaz. D'après l'éminent chimiste, le platine formerait avec l'hydrogène un hydrure, et avec l'oxygène un oxyde. M. Berthelot a mesuré les quantités de chaleur correspondant à l'absorption par le platine de l'un ou de l'autre des deux gaz, et il montre que, pour décomposer l'eau en présence du platine, on n'a besoin que d'une force électromotrice correspondant à la différence entre celle qui répondrait à la séparation de l'hydrogène et de l'oxygène ($34^{cal},5$) et la somme de celles qui répondraient à la formation de l'hydrure ($14^{cal},2$ et même 17^{cal}) et du composé oxydé. Cette dernière est inconnue, mais considérable. On pourrait ainsi expliquer les indices d'électrolyse qu'on observe même avec un très faible courant. « Mais les changements qui surviennent dans la constitution chimique des électrodes et dans leur conductibilité, en raison des gaz absorbés, peuvent arrêter le phénomène, qui recommence aussitôt que les gaz unis au platine ont été écartés par dissociation, diffusion dans les liqueurs, action oxydante de l'air dissous, etc. (2). »

Toutefois, d'après M. Helmholtz, l'hydrogène ne commence à être absorbé que lorsque la force électromotrice a dépassé une certaine limite qui serait de $0^{d},2$ environ (3). M. Helmholtz admet que la combinaison de l'hydrogène et du platine pourrait ne pas être une combinaison effectuée d'après les lois des proportions fixes.

Il résulte de ce qui précède que la polarisation du

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXX, p. 519.
(2) *Ibid.*, p. 538.
(3) *Abhandl.*, t. I, p. 903 et 918.

platine se complique beaucoup par les gaz absorbés. Ceux-ci, en modifiant la nature de la surface qui est en contact avec l'électrolyte, pourront modifier en même temps la couche double.

Suivant la quantité de gaz absorbée, la moitié positive de la couche double pourra être tantôt sur le métal, tantôt dans le liquide. Une lame de platine polarisée par l'hydrogène ne pourra être assimilée rigoureusement à un condensateur que tant que la force électromotrice du courant de charge est au-dessous de $0^d,15$ environ, et alors la couche double sera formée uniquement aux dépens de l'électricité fournie par la pile. Au delà de cette limite, la nature et l'épaisseur de la couche double dépendront de la quantité de gaz absorbée par l'électrode, de la quantité de gaz condensée à sa surface et de celle qui aura pénétré dans le métal. La même chose aura lieu pour l'électrode polarisée par l'oxygène. Seulement, dans ce cas, la limite où l'absorption du gaz commence est plus reculée (1).

Il y a donc, dans le cas du platine polarisé, trois phases à considérer : une première phase de condensation électrique et de formation d'une couche double tout à fait analogue à celle d'un condensateur; elle serait comprise, d'après les nombres donnés par M. Helmholtz (2), entre $-0^d,15$ et $+0^d,7$. La seconde phase serait caractérisée par l'absorption des gaz, mais sans électrolyse franche. Elle s'étend depuis les limites que je viens d'indiquer jusqu'à la force électromotrice de $1^d,6$ environ. Enfin, la troisième phase, celle de l'électrolyse, où la force électromotrice de polarisation garde une valeur à peu près constante.

On conçoit aisément que l'électrode négative, absorbant

(1) *Abhandl.*, t. I, p. 903.
(2) *Ibid.*

des quantités notables d'hydrogène, se comportera autrement que l'électrode positive. Ce fait a été observé par M. Bouty (1), et il se trouve confirmé par les expériences qui seront décrites plus bas.

CHAPITRE I.

PHÉNOMÈNES ÉLECTROCAPILLAIRES. EXTENSION DE CES PHÉNOMÈNES AUX LIQUIDES ORGANIQUES NON MISCIBLES A L'EAU.

Nous avons vu, dans l'exposé précédent de la théorie de la couche double, qu'une telle couche se trouve au contact de deux corps hétérogènes quelconques et que les couches uniformes d'électricité de signes contraires sont séparées l'une de l'autre d'un intervalle qui est probablement de l'ordre de grandeur de la distance intermoléculaire. Cette idée fondamentale peut suggérer certaines expériences susceptibles de confirmer la théorie. En effet, admettons que deux corps conducteurs en contact forment un condensateur; il en résulte que, si, par un moyen quelconque, nous parvenions à étendre brusquement la surface de contact des deux corps, il devrait se produire un mouvement électrique en raison de la variation de capacité qu'éprouverait le condensateur et l'on pourrait chercher à observer ce mouvement électrique. Les corps qui se prêtent le mieux à ce genre d'expériences sont les liquides non miscibles. En effet, la surface de contact de deux liquides pouvant s'étendre très facilement, on a ainsi un condensateur dont les deux armatures sont très extensibles. En particulier, on peut prendre le mercure, qui est très bon conducteur et qui ne se mélange à aucun autre liquide, et une dissolution électrolytique quelconque qui n'est jamais infiniment conductrice. On peut d'abord étudier les phénomènes qui se produisent lorsqu'on étend la surface de contact du mercure et de l'électrolyte, ensuite

(1) *Journal de Physique*, 2e série, t. I, p. 350.

faire l'inverse : chercher si, en modifiant la couche double par la polarisation (en polarisant la surface de contact mercure-électrolyte), la grandeur de cette surface de contact augmente. Ce sont là les expériences bien connues de M. Lippmann (¹) sur les phénomènes électrocapillaires, auxquelles, du reste, ce physicien a été conduit par une tout autre idée.

Sans entrer dans les détails des phénomènes étudiés par M. Lippmann, je rappellerai seulement que ces phénomènes sont réversibles et qu'ils peuvent se diviser en deux groupes, l'un étant, pour ainsi dire, l'inverse de l'autre. Dans l'un des groupes, on peut ranger les phénomènes dus soit à l'extension ou à la contraction mécaniques de la surface mercure-eau acidulée, c'est-à-dire à l'augmentation ou à la diminution de la capacité du condensateur, soit à la création de la couche double. Ici se rapportent l'expérience de l'entonnoir, où à chaque nouvelle goutte il y a formation d'une couche double, extension de cette couche, et l'expérience de l'inclinaison de l'un des deux vases communiquants, chacun contenant du mercure surmonté d'une couche d'eau acidulée. A l'autre groupe appartiennent tous les phénomènes dus à la variation de la tension superficielle par la polarisation, c'est-à-dire par la modification de la couche double.

M. Lippmann, dans son Mémoire, n'introduit pas l'hypothèse de la couche double. Il établit expérimentalement les deux lois qui régissent les phénomènes électrocapillaires, en prenant comme fait l'existence d'une différence de potentiel au contact mercure-électrolyte. Plus tard, en 1881, M. Helmholtz a fait vérifier par M. A. Kœnig, à l'aide d'une nouvelle méthode, les lois établies par M. Lippmann. Cette méthode consistait à déterminer la constante capillaire d'une goutte de mercure polarisée, en

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. V, p. 494.

mesurant le rayon de courbure au sommet de la goutte (1).

Dans un Mémoire (2) où il expose les résultats des expériences de M. Kœnig, M. Helmholtz applique aux phénomènes électrocapillaires la théorie de la couche double. Il admet qu'à la surface de contact mercure-électrolyte il existe une telle couche, dont la moitié positive est sur le mercure. Les éléments de la surface de mercure électrisés positivement se repoussent mutuellement, et ils sont attirés par les éléments de la couche opposée. Mais les éléments d'une même couche étant plus près les uns des autres que des éléments de la couche opposée, la force répulsive sera supérieure à la force attractive et tendra à faire subir une extension à la surface mercure-électrolyte. Autrement dit, la couche double aura pour effet de diminuer les attractions moléculaires de la surface de mercure, par suite de diminuer la tension superficielle. Il en résulte donc que la tension superficielle doit atteindre un maximum lorsque la surface n'est pas électrisée. Or, M. Lippmann avait montré que la tension superficielle atteint, en effet, un maximum lorsqu'on polarise la surface mercure-eau acidulée par une force électromotrice de $0^{d},9$. Passé cette valeur de polarisation, les phénomènes sont renversés : l'extension de la surface rend le mercure positif, au lieu de le rendre négatif, et c'est la contraction qui le rend négatif.

Si l'on assimile la surface mercure-eau acidulée à un condensateur et si l'on admet, comme nous l'avons dit plus haut, que la polarisation consiste dans une condensation électrique qui se produit sur les surfaces polarisées en regard, la polarisation négative du mercure doit tendre à annuler la couche double et à augmenter la tension superficielle. Par conséquent, la force électromo-

(1) *Wiedemann's Ann.*, t. XVI, p. 1; 1882.
(2) *Abhandl.*, t. I, p. 925.

trice de polarisation nécessaire pour produire ce maximum, c'est-à-dire $0^d,9$, doit être égale à la force électromotrice normale de contact mercure-eau acidulée (1).

Des expériences de M. A. Kœnig nous retiendrons deux faits :

1° On peut décharger la couche double de la goutte en la mettant en communication avec un entonnoir rempli de mercure, dont la pointe, par laquelle ce liquide s'échappe avec une grande vitesse, plonge dans l'électrolyte. Et cela, comme l'explique M. Helmholtz, parce que le mercure en contact avec le liquide ne se charge pas instantanément : il se charge lentement et les gouttes en emportant l'électricité positive de la couche double mettent le mercure au potentiel du liquide (2). La couche double demandant un certain temps pour se former, le mercure n'a pas le temps de se charger si l'écoulement est assez rapide. En déchargeant ainsi la goutte, M. Kœnig a pu constater que la tension superficielle devenait maxima.

2° La tension superficielle de la goutte dans une dissolution d'un sel de mercure garde toujours la même valeur, quelle que soit la force électromotrice du courant polarisant.

M. Lippmann (3) a précisé l'hypothèse de la couche double, dans le cas que nous considérons, en montrant

---

(1) Ce fait, dans l'hypothèse de la couche double, résulte immédiatement de l'équation de M. Lippmann

$$X = -\frac{d\Lambda}{dx},$$

X étant la capacité électrique de l'unité de surface mercure-eau à force électromotrice constante, A la constante capillaire et x la différence de potentiel à la surface eau-mercure. Au moment du maximum, $\frac{d\Lambda}{dx} = 0$, par suite $X = 0$; la différence de potentiel doit également être nulle, puisque la capacité est nulle.

(2) *Abhandl.*, t. I, p. 936, et *Wiedemann's Ann.*, t. XVI, p. 35.

(3) *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 686.

qu'elle conduit à une relation parabolique du second degré entre la constante capillaire et la force électromotrice, ce qui se vérifie par l'expérience (¹). En partant de là, M. Lippmann a montré qu'avec les données de ses expériences on pouvait calculer la distance qui sépare le mercure de l'eau acidulée dans ce condensateur mercure-eau. Il arrive à un nombre $\left(\frac{1^{mm}}{35.10^6}\right)$, à peu près égal à celui que M. Thomson avait obtenu, comme nous avons plus haut, par un tout autre procédé.

Les phénomènes électrocapillaires à la surface mercure-électrolyte étant étudiés par M. Lippmann, il était intéressant de rechercher si ces phénomènes ne pouvaient pas se généraliser et s'étendre à d'autres liquides non miscibles à l'eau ou aux électrolytes. Dans l'hypothèse de la couche double, cette généralisation était à prévoir comme une conséquence nécessaire. Malheureusement, presque tous les liquides qui ne se mélangent pas avec l'eau sont des liquides organiques isolants. Déjà M. Lippmann, dans son Mémoire, se demande si les lois établies pour l'eau acidulée subsistent pour les liquides isolants.

Un fait que j'ai observé à propos d'autres expériences m'a permis d'aborder cette question. J'avais remarqué que les liquides isolants, tels que le sulfure de carbone, la benzine, l'essence de térébenthine, non miscibles à l'eau, laissés en contact avec ce liquide pendant quelque temps, acquéraient une conductibilité notable qu'on peut facilement mettre en évidence à l'aide de l'électromètre capillaire de M. Lippmann. Ces liquides absorbent l'eau et deviennent conducteurs. L'éther est le liquide dont la conductibilité augmente le plus; la benzine, au contraire, résiste plus que tous les autres liquides à la pénétration de l'eau.

(¹) *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 687.

C'est avec ces liquides, qui, tout en restant non miscibles à l'eau, deviennent conducteurs par le contact plus ou moins prolongé avec elle, que je me suis proposé de faire les expériences et de rechercher si la constante capillaire à la surface de contact d'un tel liquide et de l'eau, ou d'un électrolyte, ne varie pas sous l'action d'une force électromotrice. Si elle varie, cela prouvera que la surface de contact du liquide organique, de l'éther par exemple, et de l'eau est susceptible d'être polarisée. Aussi ai-je cherché à établir ce fait par une expérience directe.

Polarisation de l'éther en contact d'un liquide électrolytique.

J'ai réussi à montrer expérimentalement que l'éther au contact d'une dissolution saturée de sulfate de zinc peut se polariser. J'ai choisi l'éther, parce qu'il devient plus conducteur, par le contact de l'eau, que les autres liquides isolants.

Voici comment j'ai fait l'expérience :

Dans un tube en U on verse du sulfate de zinc dans l'une des branches et de l'éther dans l'autre; une lame de zinc amalgamé plonge dans le sulfate de zinc et une autre lame, enveloppée dans du papier buvard imbibé du même sel, plonge dans l'éther. Cette disposition empêche le contact entre ce liquide et le zinc nu. Les deux lames de zinc, n'étant directement en contact qu'avec le sulfate du métal qui les constitue, forment deux électrodes impolarisables. Un commutateur convenablement disposé permet de les mettre alternativement en communication avec un électromètre capillaire ou avec une pile de quatre éléments Bunsen. On fait passer le courant pendant un instant, puis, en tournant brusquement le commutateur, on met les deux lames en communication avec l'électromètre capillaire. Celui-ci indique, par un déplacement

de son ménisque, que l'éther est polarisé au contact du sulfate de zinc. La polarisation augmente avec la durée du courant polarisant, ce qui prouve que le déplacement de l'électromètre est bien dû à une polarisation et non à une charge statique des électrodes. D'ailleurs, ce déplacement est bien plus lent que dans le cas d'une décharge statique. Donc l'éther au contact de l'eau saturée de sulfate de zinc se polarise par le courant, de la même manière que le ferait une électrode métallique (1).

Variation de la constante capillaire à la surface eau-éther.

Cela étant, je vais montrer que la constante capillaire à la surface eau-éther varie lorsqu'on polarise cette surface.

1. A cet effet, je prends un tube dans le genre de celui de l'électromètre Lippmann, je le fixe verticalement en faisant plonger son bout capillaire dans de l'eau saturée d'azotate d'urane contenue dans un verre. Le tube est rempli d'éther, rendu plus conducteur par du sulfate d'urane dont on le sature. Un fil de platine plonge dans l'éther et arrive jusqu'à la naissance de la partie capillaire du tube; un autre fil de platine plonge dans l'eau. Un microscope pourvu d'un micromètre oculaire est fixé horizontalement et braqué sur le ménisque éther-eau. Lorsque celui-ci a pris une position d'équilibre dans le tube capillaire, on met les deux électrodes de platine en communication avec les pôles d'une pile de quinze élé-

(1) M. Du Bois-Raymond a observé une polarisation à la surface de séparation des liquides électrolytiques, mais dans des conditions tout à fait différentes de celles qui sont rapportées ici. Là, il s'agissait de liquides miscibles, comme le sulfate de cuivre et le sel marin, séparés par une cloison perméable, comme une vessie. (Voir *Monatsberichte der Berliner Akademie*, 17 juillet et 4 août 1856, et 31 janvier 1859; *voir* aussi *Untersuchungen*, t. I, p. 446.)

ments Bunsen, de manière que le pôle négatif de la pile communique avec le fil plongeant dans l'éther. On constate que le ménisque se déplace et monte dans le tube. Ce déplacement devient de plus en plus lent, à mesure que le ménisque avance; arrivé à un point, il s'arrête, s'y maintient pendant quelques instants, pour se mettre à redescendre d'abord lentement, puis un peu plus vite. Le ménisque passe ainsi par une position maxima. Si, pendant que le ménisque descend, après avoir passé par cette position maxima, on intervertit à l'aide d'un commutateur le sens de la polarisation, le ménisque revient vers sa position maxima et de là il se met de nouveau à descendre. Avec une force électromotrice de quinze éléments Bunsen le déplacement de l'image est très visible. Si l'on diminue graduellement la force électromotrice de la pile (tout en laissant le pôle négatif de la pile en communication avec l'éther), on constate que les déplacements du ménisque deviennent plus lents et que le temps qu'il met pour atteindre sa position limite (en montant) devient de plus en plus long; les mouvements sont surtout lents aux environs de cette position. Si, pendant qu'il monte, on intervertit le sens du courant polarisant, en mettant le pôle positif en communication avec l'éther, le ménisque s'arrête un instant pour se mettre à descendre d'abord assez vite, puis de plus en plus lentement.

Avec cinq éléments Bunsen, le pôle négatif communiquant avec l'éther, le ménisque est monté d'abord relativement vite (10^{div} micrométriques en trois minutes); puis, après s'être déplacé de 18^{div}, il s'est arrêté, pendant une heure, dans une position invariable. Quand on a changé le sens de la polarisation, le ménisque est redescendu d'un mouvement qui allait en se ralentissant.

Ces expériences s'expliquent bien par la variation de la constante capillaire de la surface eau-éther avec la différence électrique à cette surface : lorsque cette dernière

croît d'une manière continue, la constante capillaire croît d'abord, atteint un maximum et décroît ensuite. La résistance de l'éther, même saturé d'azotate d'urane, étant énorme, l'électricité arrive à la surface du ménisque très lentement et l'influence de la déperdition devient très grande. La différence électrique au ménisque varie donc très lentement, et d'autant plus lentement que la force électromotrice de la pile est plus faible; par suite, la vitesse du déplacement du ménisque varie dans le même sens. Ce déplacement se ralentit à mesure que la constante capillaire s'approche de son maximum; il se ralentit aussi à mesure que le ménisque descend, lorsque l'éther communique avec le pôle positif; car, dans ce cas, la colonne capillaire s'allongeant, le temps que met l'électricité pour arriver au ménisque croît de plus en plus.

Ces expériences ont été répétées avec le sulfure de carbone au contact de l'eau acidulée; elles ont donné les mêmes résultats. Le sulfure de carbone contenant des traces d'eau, étant plus résistant que l'éther, il faut employer des forces électromotrices plus grandes. Dans une série de ces expériences, on s'est servi d'un électrophore qu'on déchargeait à travers le sulfure de carbone. Il y a encore une précaution à prendre lorsqu'on opère avec le sulfure de carbone : il faut, dans chaque série d'expériences, changer le tube capillaire, parce que la surface du sulfure ne se maintient pas longtemps propre; il s'y dépose de petits cristaux de soufre qui obstruent petit à petit le tube capillaire et gênent les mouvements du ménisque.

L'explication que je viens de donner de ces phénomènes se trouve confirmée par l'expérience suivante :

Je charge un électromètre capillaire à tube très fin à travers une couche de benzine contenue dans un tube de verre, de $1^{m},37$ de longueur et de 2^{mm} de section, avec une force électromotrice de 5 volts, en polarisant négati-

vement le mercure du tube capillaire. On voit le mercure rentrer lentement et arriver à sa position maxima. Là, il s'arrête un peu pour se mettre à descendre vers la pointe. On le laisse descendre sur une certaine longueur au delà du maximum et, à ce moment, l'on intervertit brusquement le sens du courant de charge. Le mercure capillaire, tout en recevant maintenant de l'électricité positive, rentre au lieu de sortir, comme il l'aurait fait sans l'interposition de la couche de benzine. Il se dirige maintenant vers sa position maxima, et, l'électricité positive arrivant très lentement, les premières portions de cette électricité ne servent qu'à neutraliser la charge négative qu'on a communiquée au mercure capillaire. Cette neutralisation demande un temps appréciable, pendant lequel le potentiel de mercure augmente et le mercure rentre.

Arrivé à sa position maxima, le ménisque s'arrête un peu, pour se mettre à descendre très rapidement. Si, pendant cette descente, on intervertit de nouveau le sens du courant, le mercure revient de nouveau vers sa position maxima, pour se mettre à descendre ensuite.

On voit donc qu'on peut, avec l'électromètre capillaire, observer les mêmes phénomènes que j'ai décrits plus haut: il suffit pour cela de polariser très lentement la surface du mercure capillaire.

2. On peut reproduire avec l'éther et le sulfure de carbone les expériences bien connues de M. Lippmann, qui consistent à faire couler du mercure par la pointe d'un entonnoir effilé plongeant dans l'eau acidulée qui se trouve au-dessus d'une couche de mercure, ou à déformer mécaniquement la surface eau-mercure. Pour la première expérience, on se sert du tube effilé décrit plus haut. On laisse couler l'éther ou le sulfure de carbone dans l'eau et l'on met les deux électrodes de platine en communication avec un électromètre capillaire.

Le déplacement du ménisque de l'électromètre indique

que l'éther ou le sulfure de carbone se charge négativement (¹).

Pour la seconde expérience, je me sers d'un tube en U contenant dans l'une de ses branches du sulfure de carbone ou de l'éther saturé d'azotate d'urane. Les deux liquides sont mis en communication avec un électromètre Lippmann. On compense la différence électrique entre les deux fils (l'ensemble des deux fils plongeant dans des liquides différents forme une pile) à l'aide d'une dérivation prise sur le circuit d'un daniell. L'équilibre électrique étant atteint, on incline le tube autour d'une horizontale passant par les axes des deux branches, et l'on constate, par le déplacement du ménisque de l'électromètre, que l'éther et le sulfure de carbone s'électrisent négativement. En ramenant le tube dans sa position primitive, l'électromètre revient à son point de départ. Dans cette expérience, on peut remplacer l'électromètre par un galvanomètre à fil fin, et le tube en U par deux vases contenant chacun de l'eau saturée d'azotate d'urane, surmontée d'une couche d'éther saturé du même sel. A l'aide d'un siphon, on établit la communication entre les liquides correspondants, entre les couches d'eau par exemple, tandis que deux électrodes de platine plongent dans les couches d'éther. On peut également mettre dans les deux vases du sulfure de carbone surmonté d'une couche d'eau acidulée. L'expérience réussit particulièrement avec l'éther et l'eau saturée d'azotate d'urane.

3. Lorsqu'on met au contact de l'eau une dissolution excessivement concentrée d'acide phénique dans l'alcool, ou bien qu'on fond au contact de l'eau de l'acide phénique cristallisé, il se sépare un liquide transparent plus dense que l'eau et qui ne se mélange pas à celle-ci. Les

(¹) Dans cette expérience, on égalise préalablement les différences électriques qui peuvent exister entre les deux fils de platine, au moyen de compensations.

deux liquides sont séparés par un ménisque très net. J'ai pu faire avec ce liquide l'expérience de l'entonnoir, et j'ai constaté que l'acide phénique joue, au point de vue des phénomènes électrocapillaires, le rôle du mercure par rapport à l'eau, de même que l'éther ou le sulfure de carbone. J'ai observé le déplacement du ménisque dans un tube capillaire tout à fait comme avec l'éther. Seulement, l'acide phénique conduisant mieux l'électricité, l'expérience peut être faite avec des forces électromotrices plus faibles. On peut commencer avec un demi-daniell et aller jusqu'à 2 bunsens environ. Avec des forces électromotrices supérieures à 2 bunsens, on observe des phénomènes qui marchent en sens contraire de ceux qu'on peut voir avec de faibles forces électromotrices. Cela tient à ce qu'on a dépassé le maximum. Ce maximum correspond à $1^v,6$ environ (entre $1^v,5$ et $1^v,9$) (1).

4. M. André (2) a trouvé que, lorsqu'on fait passer un courant prolongé d'ammoniaque dans une dissolution froide et concentrée de sulfate de zinc, le liquide se partage en deux couches : il se sépare au fond du vase un liquide huileux très transparent, formant un ménisque très net à la limite des deux couches (3). On peut même colorer le liquide inférieur avec de la tropæoline, sans que le liquide supérieur, composé surtout d'ammoniaque, se

(1) Si, dans l'expérience de l'entonnoir, on polarise négativement l'acide qui s'écoule, au moyen d'une grande force électromotrice (6 bunsens), on constate que l'écoulement s'accélère à vue d'œil. Il se ralentit, au contraire, lorsqu'on intervertit le sens de la polarisation.

(2) *Bulletin de la Soc. chimique*, t. XLIII, p. 272.

(3) La couche supérieure, d'une densité voisine de 0,95, ne renferme guère que de l'ammonique; cependant une petite quantité de sulfate de zinc reste encore en dissolution, environ 6 pour 100. La couche inférieure, dont la densité est voisine de 1,25, présente sensiblement la composition suivante :

$$SO^4Zn,\ 3AzH^3,\ 12HO.$$

colore. Malheureusement, lorsque la température augmente, une partie du liquide inférieur se dissout dans l'ammoniaque, laquelle, d'ailleurs, n'est jamais complètement dépourvue de sulfate de zinc.

J'ai essayé de reproduire avec ces deux liquides séparés l'expérience de l'entonnoir, en faisant couler des gouttes du liquide huileux dans l'ammoniaque qui en est séparée, et l'expérience n'a pas réussi : le liquide ne se chargeait pas. Cela pourrait tenir à ce que les deux liquides contiennent les mêmes éléments, l'ammoniaque et le sulfate de zinc, seulement dans des proportions différentes, et que, pour cette raison, ils ne se polarisent pas l'un au contact de l'autre; tout à fait comme les métaux ne se polarisent pas dans les dissolutions de leurs sels, comme le mercure, dans les expériences de M. A. König, conservait au contact de l'azotate de mercure la tension maxima, malgré la polarisation.

CHAPITRE II.

PHÉNOMÈNES ÉLECTROCAPILLAIRES PRODUITS PAR DES CORPS SOLIDES.

Les phénomènes électrocapillaires étant généralisés et étendus aux liquides non miscibles, je me suis proposé de rechercher si ces phénomènes ne pouvaient pas avoir une nouvelle généralisation et se retrouver dans les corps solides. Il est clair que, dans ce cas, on ne peut chercher que les phénomènes électriques résultant d'un changement de surface d'un corps solide, ou l'inverse de ces phénomènes électriques : voir si la polarisation ne produit pas un changement de surface.

Ma première idée était de faire des expériences avec certaines substances organiques qu'on obtient facilement en feuilles extensibles, telles que la gélatine ou l'albumine coagulée.

Une lame de gélatine, telle qu'on en trouve dans le

commerce, laissée pendant quelque temps dans l'eau, devient extensible et possède une élasticité assez grande pour reprendre sa forme initiale après avoir été soumise à une légère extension. Avec une telle lame, rendue conductrice, on pourrait se proposer de voir si quelque phénomène électrique accompagne l'extension de sa surface, et si ce même phénomène, changé de sens, réapparaît quand la lame étendue revient à sa forme primitive.

Mes premières expériences ont confirmé les prévisions théoriques : elles m'ont montré qu'une lame de gélatine étendue dans l'eau devenait positive par rapport à l'eau (le courant tend à aller du liquide à la gélatine à travers la surface de contact gélatine-eau) (¹).

Le phénomène changeait de sens lorsque la lame revenait. Ces premiers résultats obtenus, je me suis occupé de métaux ductiles, comme le cuivre, l'argent et le plomb.

Voici comment l'expérience était disposée et exécutée :

Un fil métallique recuit ff', de 60^{cm} de longueur et de $0^{mm},4$ à $0^{mm},6$ de diamètre, est tendu horizontalement dans un tube de verre tt' de 50^{cm} de longueur et de 8^{mm} de section, rempli de liquide et bouché aux deux extrémités par des tampons de coton. Ce tube repose sur deux montants en liège K, K', fixés sur une planche de bois. L'une des extrémités du fil, f', est fixée dans une borne b' et reste immobile, l'extrémité f est pincée dans une borne b fixée sur un tambour M tournant autour d'un axe horizontal. A ce tambour est fixé un levier L sur lequel on agit lorsqu'on veut étendre le fil. Grâce aux tampons de coton, le fil s'étend sans cesser d'être mouillé.

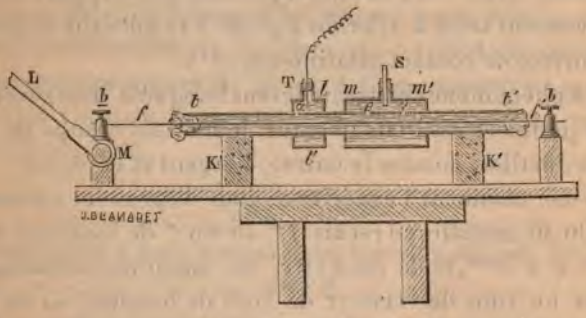
Dans quelques expériences, j'ai eu soin d'isoler les

(¹) Ces expériences sont reprises maintenant par une autre méthode qui me permettra d'étudier un grand nombre de substances organiques.

extrémités du fil des tampons, des deux côtés, en le couvrant à chaud d'une couche de vernis à la gomme laque et de ne recuire que la partie du fil entre les portions ainsi isolées. Les phénomènes étaient, d'ailleurs, les mêmes que si les extrémités du fil n'étaient pas vernies.

Sur le tube tt' sont fixés deux autres tubes ll' et mm' plus larges, qui communiquent avec le tube central par de petits orifices α, β, γ, pratiqués dans ce dernier. Ces deux tubes extérieurs sont également remplis de liquide : l'un d'eux, ll', contient une électrode témoin T, faite

Fig. 1.



avec le même métal que le fil tendu, qui est en dehors du circuit et qui sert de terme de comparaison pour les potentiels du fil ff'; l'autre, mm', peut être mis en communication, à l'aide du siphon S, avec un vase contenant une électrode impolarisable (une lame de cuivre plongeant dans du sulfate de cuivre).

Si l'on réunit aux bornes d'un électromètre capillaire l'électrode-témoin et le fil soumis à l'extension, on constate que ce dernier devient négatif au moment où on l'allonge de façon à dépasser la limite de l'élasticité.

L'électromètre revient à sa position initiale dès que l'extension cesse.

On peut s'assurer que ce phénomène n'est pas un phé-

nomène thermo-électrique. En effet, supposons que le fil soumis à l'extension soit un fil de cuivre. Alors, si le tube central qui dépasse le tube extérieur, comme on le voit sur la figure, est chauffé directement au moyen d'un bec Bunsen, on observe que le sens du phénomène thermo-électrique est contraire au sens du phénomène précédent : le fil devient positif. Or, on sait qu'un fil métallique s'échauffe lorsqu'on l'étend au delà de sa limite d'élasticité.

Essayons maintenant d'étendre le fil en le polarisant négativement (par l'hydrogène). On constate que, pour une certaine polarisation, le sens du phénomène est renversé : l'extension rend le fil positif. Il est facile de mesurer la force électromotrice de polarisation par une méthode de réduction à zéro, sans supprimer le courant polarisant. J'applique cette méthode de la manière suivante :

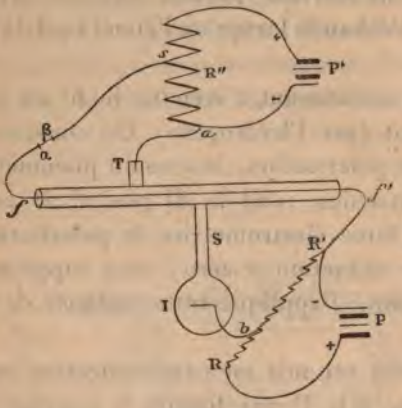
Le fil tendu est mis en communication avec le pôle négatif d'une pile P qui fournit le courant polarisant, le pôle positif de cette pile étant mis en communication avec l'électrode impolarisable ; de cette manière, toute la polarisation se porte sur le fil tendu. Puis, pendant que ce dernier se polarise, je le compare à l'électrode témoin T en compensant la force électromotrice qui existe entre eux à l'aide d'une dérivation prise sur une pile étrangère P′ de 2 daniells, dérivation qui contient l'électromètre capillaire. L'électromètre est toujours ramené à la position d'équilibre.

Pour la facilité des observations, l'électromètre est muni d'un système de projection. L'image de la colonne mercurielle est projetée, à l'aide d'un objectif de microscope, sur un verre dépoli portant une graduation. On pouvait ainsi apprécier facilement le $\frac{1}{10000}$ de daniell.

Le schéma de la disposition expérimentale est représenté sur la *fig.* 2 ci-contre : ff' est le fil soumis à l'ex-

tension; I, l'électrode impolarisable; P, la pile de 2 daniells qui fournit le courant polarisant. Les pôles de cette pile sont attachés à un rhéostat RR′, et l'électrode impolarisable est reliée à un contact mobile *b* qui se déplace le long du rhéostat. En déplaçant le long de ce rhéostat,

Fig. 2.



on peut obtenir toutes les valeurs de la polarisation comprises entre 0 et 1 volt environ. P′ est la pile donnant le courant servant à compenser la force électromotrice de polarisation. Le courant de cette pile passe dans une résistance R″; *s* et *a* sont deux points pris sur cette résistance et entre lesquels la force électromotrice est égale à celle qui existe entre le fil *ff′* et l'électrode témoin T; α et β sont les deux bornes de l'électromètre.

La force électromotrice de la pile P′ n'étant pas constante, on la comparait avant et après chaque expérience avec la force électromotrice d'un élément Latimer-Clark. En fait, on évaluait la force électromotrice de compensation entre *a* et *s* en latimer-clark. A cet effet, on détermine sur la résistance R″, graduée en ohms, deux points, par exemple *a* et *c*, entre lesquels la force électromotrice soit égale à celle d'un L.-C. Il suffit alors de diviser la résistance

as par la résistance *ac* pour avoir la force électromotrice entre le fil *ff'* et l'électrode-témoin en L.-C.

Dans le cas du cuivre en contact avec l'eau contenant 2 pour 100 de sulfate de soude, le renversement du sens du courant, dû à l'extension du fil, s'est produit, dans deux expériences, pour des forces électromotrices de polarisation égales à $0^{l},206$ et $0^{l},243$ ($0^{v},304$ et $0^{v},348$).

Il y a donc pour le cuivre en contact avec un liquide conducteur une force électromotrice de polarisation pour laquelle la variation de la surface du métal ne produirait aucun effet électrique.

Interprétation de ces phénomènes.

Nous avons déjà vu, dans le cas du mercure, comment l'hypothèse de la couche double explique le phénomène du renversement des effets électriques, pendant la variation de la surface, pour une certaine polarisation. Dans cette théorie, la force électromotrice de polarisation correspondant au point où l'effet dû à l'extension de la surface du métal est nul représente la force électromotrice vraie du contact du métal et du liquide.

Les nombres cités plus haut, qui donnent la force électromotrice entre l'électrode témoin et le fil *ff'* au moment où l'extension de ce fil ne produit aucun effet électrique, représenteraient donc la force électromotrice de contact entre l'électrode-témoin et le liquide.

En effet, soient V_1 le potentiel du fil tendu, V_2 celui du liquide et V_3 celui du fil témoin. Au moment du renversement, on a, dans l'hypothèse de la couche double,

$$V_1 - V_2 = 0 \qquad \text{ou} \qquad V_1 = V_2.$$

Soit p la force électromotrice de polarisation, force électromotrice mesurée par celle qui existe entre les deux points *a* et *s* pris sur la dérivation. On a, au moment où

l'électromètre est en équilibre,

$$p = V_3 - V_2 = V_3 - V_1;$$

p est donc égal à la force électromotrice de contact entre l'électrode témoin et le liquide.

Force électromotrice de contact entre un métal et un liquide.

On peut déterminer ainsi la force électromotrice de contact entre le liquide et les deux métaux séparément, par exemple entre le liquide et le cuivre et ce même liquide et le mercure. On peut former ensuite une pile cuivre-liquide-mercure et mesurer sa force électromotrice E. Celle-ci sera égale à une somme algébrique de termes

$$E = Cu \mid L + L \mid Hg + Hg \mid Cu,$$

en désignant les métaux par leurs symboles chimiques, le liquide par la lettre L, et en général par le symbole X | Y l'excès de potentiel que présente un conducteur Y sur le conducteur X au contact avec lui. Dans cette somme, les termes Cu | L et L | Hg sont connus; par différence, on aura Hg | Cu, c'est-à-dire la force électromotrice de contact du cuivre et du mercure.

Mes expériences ont porté sur le cuivre, le plomb et l'argent. Quant au mercure, j'ai pu me servir du nombre donné par M. Pellat.

Différences de potentiel au contact de quelques métaux.

Nous avons déjà vu que, pour le cuivre, le changement de sens que subit le courant dû à l'extension du fil se produit pour une force électromotrice variant entre $0^{l},206$ et $0^{l},243$, de sorte que

$$L \mid Cu = 0^{l},206 \quad \text{ou} \quad = 0^{l},243.$$

J'ai trouvé de même que

$$L \mid Pb = o^{l},32$$

et

$$L \mid Ag = o^{l},105.$$

Si j'adopte le nombre de M. Pellat pour la valeur de L | Hg, j'aurai

$$L \mid Hg = o^{l},6.$$

Si je forme des couples avec le liquide et les différents métaux successivement, en prenant pour électrodes dans ces couples les différentes électrodes témoins qui ont servi à déterminer les forces électromotrices de contact entre le liquide et ces métaux (1), je pourrai déduire de la force électromotrice des couples la force électromotrice de contact des différents métaux.

Mais ici se présente une difficulté inhérente à toutes les mesures de ce genre : les nombres qui représentent les forces électromotrices des couples varient, ces forces électromotrices dépendant de l'état des surfaces des électrodes. Déjà M. Hankel (2) et plus tard M. Pellat (3) ont montré que la différence de potentiel apparente au contact des métaux variait avec l'état de leurs surfaces en regard. Il était à prévoir que la même influence se ferait sentir dans la mesure des forces électromotrices des couples que j'ai eu à former.

Il est bien entendu que ces couples n'ont jamais été fermés sur eux-mêmes. La mesure se faisait par la méthode de compensation exposée plus haut, et, comme j'avais dans le circuit un électromètre capillaire, la polarisation était soigneusement évitée. En outre, la température ambiante ne variait pas beaucoup : les expériences

(1) Plus exactement entre le liquide et les électrodes témoins.
(2) *Pogg. Ann.*, t. CXV, p. 57, et t. CXXVI, p. 286.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIV, p. 5.

se faisaient au mois de juin. Du reste, les variations de force électromotrice étaient assez rapides.

Dans ces conditions, l'influence de la surface pouvait être observée avec beaucoup de netteté.

En général, la force électromotrice d'un couple, même laissé ouvert, varie avec le temps : elle augmente ou diminue (dans les couples où l'un des métaux est le plomb), et cela tient également aux modifications que subissent les surfaces des métaux avec le temps, surtout lorsque ces métaux se trouvent en contact d'un liquide aqueux.

Voici les nombres que j'ai trouvés pour les forces électromotrices des différents couples que j'avais à former :

Couple plomb-liquide-cuivre.

Fils servant d'électrodes fraîchement nettoyés..	0,37
Le lendemain.....	0,36

C'est le couple le plus constant.

Couple plomb-liquide-argent.

Métaux récemment nettoyés.....	0,436
Au bout de cinq heures.....	0,423

Couple plomb-liquide-mercure.

Métaux fraîchement nettoyés.....	0,406
Au bout de cinq heures.....	0,41
Le lendemain.....	0,57

Couple cuivre-liquide-mercure.

Métaux fraîchement nettoyés.....	0,07
Au bout d'une demi-heure.....	0,05

Couple cuivre-liquide-argent.

Fil de cuivre fraîchement nettoyé, fil d'argent laissé intact.....	0,095
Les deux fils fraîchement nettoyés.....	0,094
Le lendemain	0,102

Les variations les plus curieuses ont été observées sur

le couple mercure-liquide-argent. Suivant le temps que les deux électrodes restent dans le liquide, l'argent forme le pôle positif ou le pôle négatif de la pile. Ainsi, en indiquant par le signe — que l'argent est le pôle négatif, j'ai trouvé :

Métaux fraîchement nettoyés.....	—0,0406
Au bout de six heures.....	—0,0047
Le lendemain.....	+0,008
Au bout de deux jours.....	+0,028

Dans une expérience où la force électromotrice du couple était + 0,004, il a suffi de frotter le fil d'argent qui servait d'électrode avec du papier buvard, pour que la force électromotrice changeât de signe.

Les forces électromotrices des couples étant variables, les nombres représentant les forces électromotrices de contact des métaux s'en trouveront nécessairement affectés. Il faudra, parmi les nombres qui représentent les forces électromotrices des couples, choisir pour le calcul des forces électromotrices de contact ceux qui correspondent le mieux aux conditions dans lesquelles on a mesuré les forces électromotrices de contact des métaux et des liquides.

Résultats des expériences.

Dans ces conditions, voici quels sont les nombres que j'ai obtenus pour les quatre métaux : Cu, Ag, Pb et Hg. J'ai

$$Cu \mid Pb + Pb \mid L + L \mid Ag + Ag \mid Cu = 0,423;$$

or

$$Cu \mid Pb + Ag \mid Cu = Ag \mid Pb,$$

donc

$$Pb \mid L + L \mid Ag + Ag \mid Pb = 0^{l},423.$$

Nous avons trouvé

$$Pb \mid L = -0^{l},32, \qquad L \mid Ag = 0^{l},1.$$

On aura donc

$$Ag \mid Pb = o^{l},423 + o^{l},32 - o^{l},1 = o^{l},643.$$

On a de même

$$Pb \mid L + L \mid Cu + Cu \mid Pb = o^{l},37,$$

d'où

$$Cu \mid Pb = o^{l},37 + o^{l},32 - o^{l},21 = o^{l},48.$$

De même

$$Cu \mid L + L \mid Ag + Ag \mid Cu = o^{l},095,$$

d'où

$$Ag \mid Cu = o^{l},095 + o^{l},21 - o^{l},1 = o^{l},204.$$

Je puis former 3 couples où l'une des électrodes sera du mercure, et j'aurai

$$Cu \mid L + L \mid Hg + Hg \mid Cu = o^{l},07,$$

d'où

$$Hg \mid Cu = o^{l},21 + o^{l},07 - o^{l},6 = -o^{l},32;$$

donc

$$Cu \mid Hg = o^{l},32.$$

De même

$$Pb \mid L + L \mid Hg + Hg \mid Pb = o^{l},406,$$

d'où

$$Hg \mid Pb = o^{l},406 + o^{l},32 - o^{l},6 = o^{l},126.$$

Finalement

$$Hg \mid L + L \mid Ag + Ag \mid Hg = -o^{l},005,$$

d'où

$$Ag \mid Hg = o^{l},6 - o^{l},1 - o^{l},005 = o^{l},495.$$

En résumé, on a, pour les quatre métaux,

$$Hg \mid Pb = o^{l},126,$$
$$Cu \mid Hg = o,32,$$
$$Ag \mid Cu = o,204,$$
$$Ag \mid Pb = o,643,$$

ce qui vérifie à $o^{l},007$ près la loi des tensions.

En effet, on a

$$Ag \mid Cu + Cu \mid Hg + Hg \mid Pb = Ag \mid Pb,$$

ce qui donne

$$0^{l},126 + 0^{l},32 + 0^{l},204 = 0^{l},660 = Ag \mid Pb,$$

et le nombre trouvé directement est

$$0^{l},643.$$

Il est bien entendu que ces nombres doivent être considérés comme des valeurs approchées de la différence de potentiel entre les métaux, pour les raisons que j'ai déjà indiquées plus haut.

D'ailleurs, cette remarque s'applique à tous les nombres donnant les différences de potentiel apparentes des métaux. Les expériences que je viens d'exposer ont surtout pour but de confirmer la théorie de la couche double.

Je ferai encore remarquer qu'un fil de cuivre soumis à l'extension dans une dissolution concentrée de sulfate de cuivre ne donne lieu qu'à un phénomène électrique presque inappréciable et n'est pas modifié par la polarisation, parce que le fil ne se polarise pas. Il n'est pas sans intérêt de rapprocher ce fait de celui qu'a observé M. König (1) à propos du mercure, à savoir : la tension superficielle d'une goutte de mercure dans une dissolution d'un sel de ce métal ne varie pas ; elle garde sa valeur maxima quelle que soit la force électromotrice de polarisation.

---

(1) *Wiedemann's Ann.*, t. XVI, p. 26; 1882.

Phénomènes inverses des phénomènes précédemment décrits.

M. Gouy a montré qu'une spirale faite avec une lame très mince d'or vernie d'un côté change de courbure, lorsque, plongée dans un électrolyte, on la polarise. Sa courbure augmente, elle tend à s'enrouler davantage quand on la polarise négativement, et diminue ; la spirale tend à se dérouler, lorsqu'on la polarise positivement. Ce phénomène, découvert par M. Gouy, peut être considéré comme le phénomène inverse des phénomènes que j'ai décrits plus haut.

CHAPITRE III.

POLARISATION DES MÉTAUX PAR LEUR IMMERSION DANS UN LIQUIDE, PAR LE MOUVEMENT DANS LES LIQUIDES ET PAR LEUR ÉMERSION DU LIQUIDE.

Nous avons vu plus haut que, lorsqu'on approche jusqu'au contact un plateau de zinc d'un plateau de cuivre réunis métalliquement, il se produit un travail électrique correspondant à la formation de la couche double à la surface de contact des deux plateaux. La formation de la couche double donnant lieu à un mouvement d'électricité, on pourrait se proposer de chercher à le mettre en évidence.

M. Lippmann a fait à ce sujet une expérience qui est une modification très intéressante de l'expérience fondamentale de Volta. Voici en quoi elle consiste : on relie chacun des plateaux, de zinc et de cuivre, respectivement aux deux mercures d'un électromètre capillaire très sensible, et l'on approche les deux plateaux jusqu'au contact. On constate que le ménisque du mercure capillaire se déplace brusquement, indiquant une charge. Le mouve-

ment électrique qui traverse l'électromètre va du cuivre au zinc à travers le liquide.

Dès qu'on écarte les deux plateaux, on a un mouvement électrique inverse, une décharge qui va du zinc au cuivre. L'intérêt de cette expérience est surtout dans le mouvement de charge, la seconde partie de l'expérience n'étant que l'expérience fondamentale de Volta telle qu'on la fait ordinairement.

Il est évident que, dans cette expérience, le mouvement électrique qu'on observe n'est qu'une faible dérivation de celui qui se produit réellement, et cette dérivation est d'autant plus faible que les métaux sont de bons conducteurs d'électricité.

On peut rapprocher de ce phénomène un autre, celui qu'on observe lorsqu'on plonge dans un liquide deux électrodes du même métal, l'une après l'autre, au bout d'un certain intervalle de temps. On sait qu'au moment où l'on plonge la seconde électrode, les deux étant réunies par un galvanomètre, on observe un mouvement électrique qu'on appelle *courant d'immersion*.

Si l'on fait l'expérience en remplaçant le galvanomètre par un électromètre capillaire, on peut voir, à la marche du ménisque mercuriel dans le tube capillaire, qu'au moment de l'immersion il y a un véritable mouvement de charge, semblable à celui qu'on observe au moment où, dans l'expérience de M. Lippmann citée plus haut, on met en contact les deux plateaux métalliques.

M. Quincke (1) et, plus tard, M. Helmholtz (2) ont fait ressortir l'analogie entre ces courants d'immersion et le courant qui se produit pendant l'écoulement du mercure dans l'expérience de l'entonnoir. Dans les deux cas,

(1) *Poggend. Ann.*, t. CLIII, p. 161.
(2) *Abhandl.*, t. I, p. 934.

le courant est un courant de charge, correspondant à la formation de la couche double.

Courants d'oscillation. — Un autre phénomène, qu'on doit rapprocher des précédents, est le courant produit par l'oscillation d'une électrode dans un liquide électrolytique. Ce phénomène a été étudié en grande partie par M. E. Becquerel (1).

M. Helmholtz (2) a repris les expériences sur les courants d'oscillations, en faisant osciller une électrode polarisée. Cette électrode était en platine et l'électrolyte était de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique.

Dans ces conditions, le sens du courant d'oscillation variait avec le sens de la polarisation, avec la force électromotrice du courant de charge, avec la quantité d'hydrogène occlus, etc.

L'explication que M. Helmholtz donne des phénomènes observés est fondée sur la théorie de la couche double.

Voici cette explication dans ses parties essentielles :

A la surface de contact de l'électrode mobile avec l'électrolyte, il y a, comme nous l'avons déjà vu, une couche double. Supposons, pour fixer les idées, que la moitié positive soit sur le métal. Pendant le mouvement, la face de l'électrode rencontre de nouvelles couches liquides, qui passent sur le dos. Là, la couche double s'épaissit et de temps en temps, lorsque l'épaisseur devient trop grande, elle se décharge. Une certaine quantité d'électricité positive abandonne l'électrode; mais, immédiatement après, la couche double se reforme et dans les deux cas, l'électricité positive se dirigeant de l'électrode vers le liquide, celle-ci devient négative par rapport à l'électrode

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 401; 1855.

(2) *Abhandl.*, t. I, p. 899.

fixe. On aura ainsi un courant allant de l'électrode mobile à l'électrode fixe à travers le liquide, un courant que M. Helmholtz appelle *anodique*, l'électrode mobile jouant le rôle d'anode par rapport au liquide. Le courant serait *cathodique* si le métal était chargé négativement par rapport au liquide.

Le sens du courant d'oscillation pourrait donc ainsi indiquer le sens de la différence électrique entre le liquide et le métal : un courant allant de l'électrode mobile au liquide, un courant *anodique*, indiquerait une charge positive du métal ; un courant inverse, *cathodique*, indiquerait une charge négative (¹).

Dans le cas d'une électrode polarisée où l'on connaît d'avance la nature de la charge du métal, surtout lorsque la force électromotrice de polarisation est notable, on peut facilement vérifier si le sens du courant d'oscillation confirme les prévisions théoriques.

Changement de sens du courant d'oscillation.

On peut se demander si le courant d'oscillation, dépendant uniquement de la force électromotrice du métal et du liquide, change de sens pour une certaine polarisation, de la même manière que le courant dû à l'extension d'un métal.

Les expériences que j'ai faites me permettent de répondre à cette question affirmativement.

Ces expériences ont porté sur le platine, l'argent et le cuivre. Les deux électrodes, l'une fixe, l'autre mobile destinée à produire les courants d'oscillation, plongeaient dans deux verres réunis par un siphon. De cette manière, on évitait tout mouvement de liquide autour de l'électrode fixe. Celle-ci était réunie à l'un des mercures d'un élec-

(¹) *Abhandl.*, t. I, p. 921.

tromètre capillaire, dont l'autre mercure était réuni à l'électrode mobile. On faisait d'abord osciller cette électrode afin de s'assurer du sens du courant d'oscillation normal, puis, en la polarisant de façon à neutraliser sa charge présumée, d'après la théorie précédemment exposée, on cherchait à voir si le courant d'oscillation changeait de sens pour une certaine force électromotrice de polarisation. On évaluait cette force électromotrice en comparant l'électrode mobile à l'électrode fixe, qui servait ainsi de témoin, par la méthode déjà indiquée plus haut.

L'électrode fixe était, autant que possible, dépolarisée. Dans le cas du platine, on portait les deux électrodes au blanc au début de chaque expérience. On évitait toujours de fermer le pont de l'électromètre sur les deux électrodes, ou de laisser couler le mercure du tube capillaire pendant les expériences : ceci aurait pu polariser l'électrode témoin. Le liquide électrolytique qui servait à l'expérience était préalablement bouilli, afin d'en chasser autant que possible l'air dissous.

RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES.

Électrodes de platine dans de l'eau légèrement acidulée par de l'acide sulfurique.

Les électrodes sont formées par des fils de platine soudés dans du verre. Le fil mobile devient négatif par l'oscillation dans le liquide. En le polarisant négativement, on constate que l'oscillation continue à le rendre négatif, jusqu'à une polarisation de $0^{l},14$ environ. Lorsque la polarisation négative augmente à partir de cette limite, l'oscillation rend le fil positif. Il y a donc un changement de sens dans le courant d'oscillation. Lorsqu'on polarise le fil positivement, l'oscillation le rend toujours positif.

Fils d'argent dans le même liquide.

L'oscillation rend le fil négatif. Le sens du courant d'oscillation change pour une polarisation négative de $0^{l},1$ environ.

Électrodes de platine dans une dissolution de sulfate de soude à 4 pour 100.

Les mêmes fils qui ont servi dans l'expérience précédente sont plongés dans une dissolution de sulfate neutre de soude à 4 pour 100. Les fils sont soigneusement dépolarisés par une calcination au blanc. L'oscillation dans le liquide rend le fil mobile positif, et il devient négatif lorsqu'on le frotte contre la paroi du verre. D'après la théorie, il pourrait y avoir deux renversements de sens dans les phénomènes : pour une certaine polarisation positive, le courant d'oscillation dans le liquide pourrait changer de sens; de même, le courant produit par le frottement contre le verre pourrait changer de sens pour une certaine polarisation négative.

L'expérience a confirmé ces prévisions théoriques : lorsqu'on polarise le fil positivement, l'oscillation dans le liquide continue à rendre le fil positif jusqu'à une force électromotrice de $0^{l},2$ environ (¹). Au delà de cette valeur, le fil devient négatif par l'oscillation. Le frottement contre le verre le rend toujours négatif, quelle que soit la valeur de la polarisation positive. Si l'on polarise le fil négativement, on constate que l'oscillation dans le liquide rend toujours le fil positif. Mais le frottement contre le verre ne commence à le rendre positif qu'à partir d'une force électromotrice de $0^{l},15$ environ.

(¹) Il est difficile d'évaluer cette force électromotrice avec une grande précision, le courant d'oscillation restant inappréciable des deux côtés du point de rebroussement.

Fils d'argent dans le même liquide.

L'oscillation dans le liquide rend le fil négatif, de même que le frottement du fil contre la paroi du verre. On a constaté un renversement dans le sens du courant d'oscillation pour une polarisation négative de $0^{l},04$.

Fils de cuivre dans la même dissolution.

L'oscillation dans le liquide rend le fil négatif, tandis que le frottement contre la paroi du verre le rend positif. Le courant d'oscillation change de sens pour une polarisation négative de $0^{l},03$. Le courant de frottement change également de sens pour une polarisation positive de $0^{l},02$ environ.

Remarque I. — J'ai déjà montré plus haut l'influence qu'exerce l'altération des surfaces métalliques en contact avec des liquides sur la force électromotrice de contact.

Le même fait a été observé dans le cas des courants d'oscillation. La surface même du platine s'altérait lorsqu'on laissait les électrodes séjourner dans le liquide pendant un temps assez long, vingt-quatre heures par exemple. Pour certains liquides, comme l'eau distillée, le courant d'oscillation peut même changer de sens avec le temps (1). Dans le cas des fils d'argent ou des fils de cuivre, les variations avec le temps, à cause de l'altération des surfaces, sont encore plus notables. Mais dans tous les cas on peut, au moyen d'une polarisation convenable, renverser le sens du courant d'oscillation normal.

(1) Pour m'assurer que, pendant une série d'expériences, le sens du phénomène restait invariable, je déterminais le point de rebroussement d'abord en partant des polarisations faibles et en les faisant croître graduellement, puis en revenant et diminuant progressivement les forces électromotrices de polarisation.

Remarque II. — Il était tout naturel de rechercher s'il y avait un courant d'oscillation lorsqu'on fait osciller une électrode dans une dissolution de son propre sel. J'ai constaté que le courant d'oscillation dans ce cas est presque nul. Il y a absence complète du courant d'oscillation lorsque le métal est chimiquement pur, comme dans le cas d'électrodes de cuivre couvertes d'une couche de cuivre électrolytique dans du sulfate de cuivre, d'électrodes de zinc couvertes de zinc électrolytique dans du sulfate de zinc, etc.

Courant d'émersion. — Lorsque, dans ces expériences, on relève lentement l'électrode mobile et qu'on la retire du liquide, on constate à l'électromètre capillaire qu'au moment où le liquide se détache de l'électrode il se produit un mouvement électrique, une décharge de sens contraire au courant d'oscillation. Ce phénomène s'observe également lorsque, au lieu de faire passer l'électrode du liquide électrolytique dans l'air, on la transporte de l'électrolyte dans un autre liquide isolant. Ce courant concorde parfaitement avec la théorie de la couche double : ce serait le courant de décharge analogue à celui qu'on observe dans l'expérience de M. Lippmann, citée plus haut, au moment où l'on écarte les deux plateaux l'un de l'autre.

Je dois cependant faire remarquer que cette décharge se produit au moment où la surface du liquide est soulevée et qu'il pourrait y avoir des perturbations dues aux phénomènes électrocapillaires.

VARIATION DU COEFFICIENT DE FROTTEMENT PRODUITE PAR LA POLARISATION VOLTAIQUE;

PAR M. M. KROUCHKOLL.

Historique.

En 1879, M. Edison (1) a construit un récepteur téléphonique fondé sur un fait nouveau qu'il venait de découvrir : il avait remarqué que, lorsqu'on tire une bande de papier télégraphique humectée d'une dissolution alcaline ou d'une dissolution de sel marin, entre la molette et la pointe d'un appareil Morse, le papier sortait plus facilement, par suite le frottement était diminué chaque fois qu'un courant passait du papier à la molette. M. Edison, sans chercher à expliquer le phénomène qu'il avait observé, l'a appliqué dans son électromotographe.

Presque en même temps, M. Koch (2), guidé par une idée d'un tout autre ordre, par le changement qu'éprouve la surface du mercure sous l'action de la polarisation voltaïque, phénomène découvert par M. Lippmann, a cherché à voir si la même cause ne produisait pas d'autres changements mécaniques à la surface des corps, et en particulier si le frottement d'une surface métallique, comme celle du platine, contre le verre n'est pas modifié par la polarisation.

Son appareil était formé d'une sphère de platine suspendue au moyen d'un long fil de laiton et plongée dans un verre concave qui contenait de l'eau distillée ou acidulée et une autre électrode. La sphère touchait à peine le

(1) EDISON, *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 270.
(2) KOCH, *Wiedemann's Ann.*, t. VIII, p. 92; 1879.

verre par son extrémité inférieure. Le fil portait un petit aimant horizontal et l'on faisait osciller le système en l'abandonnant, après avoir communiqué une certaine torsion au fil. On mesurait le décroissement des amplitudes des oscillations, d'abord sans courant, puis en polarisant la sphère, soit par l'hydrogène, soit par l'oxygène, au moyen d'un daniell.

L'auteur n'a pu constater qu'une augmentation du frottement pendant la polarisation par l'oxygène. La polarisation par l'hydrogène ne produisait, d'après M. Koch, aucun effet.

Comme nous verrons plus loin, c'est probablement le manque de sensibilité de l'appareil qui a masqué à M. Koch une partie du phénomène : la pression de la sphère contre le verre était trop faible.

En 1881, j'ai eu l'occasion de voir les expériences de M. Edison à l'exposition d'Électricité, et entre autres celle où l'on faisait glisser à la main une lame de platine sur une bande de papier imbibée de ferrocyanure de potassium et disposée sur une lame de laiton horizontale fixe. On sentait à la main que le frottement diminuait chaque fois que, au moyen d'un interrupteur, on faisait passer le courant d'une pile (de deux éléments au bichromate) de la lame fixe à la lame mobile à travers le papier humecté. Dans cette expérience, on pouvait supposer que la diminution du frottement fût due à un dépôt électrolytique et non pas à la polarisation.

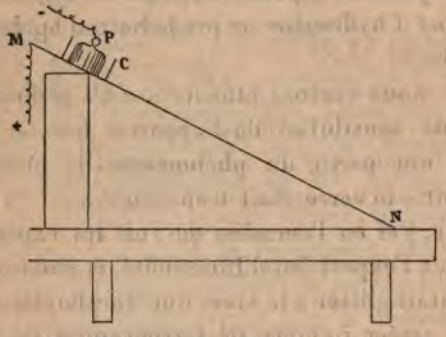
Cette expérience m'a donné l'idée d'entreprendre les recherches que je vais exposer.

Expériences sur la variation du frottement.

J'ai d'abord reproduit l'expérience de M. Edison d'une façon un peu modifiée. Un chariot C (*fig.* 3), formé d'une plaque de cuivre rectangulaire recourbée sur ses deux extré-

mités, porte un poids de plomb P. Ce chariot peut glisser librement sur une bande de papier reposant sur une lame de laiton MN disposée suivant un plan incliné. La face du chariot qui frotte sur le papier est très polie et amalgamée. La bande de papier est humectée d'un liquide dont on fait varier la nature. On donne à la lame une inclinaison un peu inférieure à celle qui correspond à l'angle de

Fig. 3.



frottement, et l'on fait passer le courant de trois éléments au bichromate de la lame fixe au chariot à travers le papier. Immédiatement le chariot se met à descendre. Il s'arrête au milieu de sa course, si l'on arrête le courant. Il repart dès que le courant passe de nouveau. Et l'on peut s'assurer que *l'angle de frottement varie avec l'intensité du courant.*

Le phénomène se produisait quel que fût le liquide dont le papier était imbibé, sauf les dissolutions de sels de cuivre. Ainsi, lorsqu'on humectait le papier de sulfate de cuivre, le chariot restait immobile malgré le courant. Ce fait pouvait déjà indiquer que le phénomène était dû, au moins en partie, à la polarisation.

Guidé par ce premier résultat, j'ai cherché à refaire ces expériences avec un appareil qui permît de mesurer le frottement et qui, en même temps, fût assez sensible pour

pouvoir opérer avec de très faibles forces électromotrices (¹).

Description de l'appareil.

L'appareil se compose essentiellement de deux parties : d'un système tournant et d'un frotteur.

Le *système tournant* est formé par un plateau métallique horizontal, de 18^{cm} de diamètre, tournant autour d'un axe vertical. Ce plateau supporte un cristallisoir au fond duquel on a fixé une glace polie ronde, de 18^{cm} de diamètre. Cette glace occupe presque tout le fond du cristallisoir et son centre se trouve sur l'axe de rotation. L'appareil est réglé de façon que, son axe de rotation étant vertical, la face de la glace soit horizontale.

Trois tiges verticales fixées sur les bords du plateau portent trois vis horizontales, qui, en appuyant sur les bords du cristallisoir, le maintiennent dans une position fixe pendant la rotation. C'est sur le plateau de glace qu'appuie le frotteur pendant les expériences.

Le *frotteur* est une brosse faite avec des fils de platine

(¹) J'avais d'abord installé un plateau métallique tournant autour d'un axe vertical. Ce plateau était couvert d'un disque de plâtre lisse et assez humide pour être conducteur, et sur ce disque, pendant sa rotation, glissait un frotteur métallique maintenu près du bord et attaché à l'aiguille d'une balance Roberval. Le frotteur était une plaque de cuivre à rebords, dont la surface en contact avec le plâtre était très polie et dorée. Pendant la rotation, le frotteur entraînait la balance, qu'on pouvait équilibrer avec des poids. On polarisait le frotteur en faisant passer un courant de deux ou trois bunsens du plateau métallique tournant au frotteur à travers le plâtre. Ainsi disposé, l'appareil permettait de constater le phénomène, comme dans l'expérience citée précédemment; mais il était très difficile de faire des mesures. Le phénomène n'était visible qu'avec un courant de deux ou trois bunsens. Dans ces conditions, on n'était pas sûr que le phénomène fût dû à la polarisation seule. Il pouvait y avoir électrolyse ou endosmose électrique. En outre, le frottement n'était pas régulier. Aussi me suis-je décidé à modifier l'appareil, de façon à pouvoir employer des courants faibles, capables de polariser seulement le frotteur sans produire d'électrolyse visible, et à rendre possible la mesure du frottement.

fixés dans de l'ébonite sur 5 rangées disposées sur des arcs de circonférence concentriques. La surface frottante a une longueur de $5^{cm},5$ sur $3^{cm},3$ de largeur. Trois tiges verticales (de $1^{mm},5$ de diamètre) sont fixées dans l'ébonite, l'une à l'une des extrémités de la brosse, les deux autres sur ses côtés. Celle qui est fixée à l'extrémité est reliée à l'aide d'un cordon, mince et solide, à l'aiguille verticale d'une balance hydrostatique sensible au $\frac{1}{2}$ décigramme. La brosse reposant sur la lame de glace est entraînée pendant la rotation du plateau, à cause du frottement, et entraîne avec elle la balance. On peut donc, en chargeant convenablement l'un des plateaux de cette dernière, mesurer le frottement. Ce sera le poids nécessaire pour lui faire équilibre en maintenant la brosse dans une position à peu près fixe sur la glace. Comme la force centrifuge tend à rejeter la brosse de côté contre les parois du cristallisoir, on relie l'une des deux autres tiges, au moyen d'un fil, à un support fixe placé à côté de l'appareil, et de façon que ce fil soit perpendiculaire à la direction du cordon qui relie la brosse à la balance. Dans les expériences, la brosse était toujours placée de manière que ses côtés fussent perpendiculaires au diamètre de la glace passant par son milieu.

Le plateau tournant est mis en mouvement à l'aide d'une petite machine Siemens ou d'une petite machine Gramme animée par 2, 3 ou 4 bunsens, suivant la vitesse qu'on veut obtenir.

Le cristallisoir contient, pendant les expériences, de l'eau acidulée au $\frac{1}{3}$ (dissolution correspondant au maximum de conductibilité), dans laquelle plonge la brosse. Ses brins sont entièrement immergés, même pendant la rotation du plateau, où l'eau est chassée contre les bords du cristallisoir.

Le choix d'une brosse comme frotteur était tout indiqué : c'était le meilleur moyen d'éviter les causes pertur-

batrices accidentelles, surtout l'effet des grains de poussière, les brins de la brosse cédant facilement, de sorte que le frottement n'est pas modifié (¹). Il y avait encore un autre avantage à employer ce dispositif : on pouvait déposer sur le dos de la brosse des charges additionnelles (le dos était à cet effet muni de rebords) et faire varier ainsi la pression que la brosse exerçait sur le plateau.

Polarisation de la brosse et mesure de sa force électromotrice.

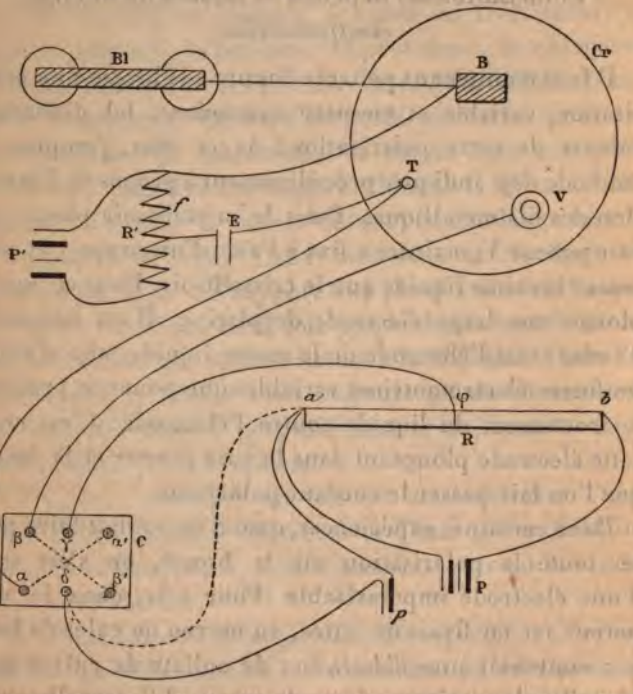
Il faut maintenant pouvoir donner à la brosse une polarisation variable et mesurer exactement les différentes valeurs de cette polarisation. A cet effet, j'emploie la méthode déjà indiquée précédemment à propos de l'extension des fils métalliques. Dans le cristallisoir plonge un vase poreux V, maintenu fixe à l'aide d'un support et contenant le même liquide que le cristallisoir. Dans ce liquide plonge une large électrode de platine. Il est nécessaire d'isoler ainsi l'électrode de la masse liquide, afin d'éviter les forces électromotrices variables que pourrait produire le frottement du liquide contre l'électrode. C'est entre cette électrode plongeant dans le vase poreux et la brosse que l'on fait passer le courant polarisant.

Dans certaines expériences, quand on voulait faire porter toute la polarisation sur la brosse, on s'est servi d'une électrode impolarisable. Pour cela, dans le vase poreux on en fixait un autre, au moyen de cales de bois, qui contenait une dissolution de sulfate de cuivre dans laquelle plongeait une lame de cuivre. L'intervalle entre les deux vases poreux était rempli d'eau acidulée. Pour

(¹) Dans les premières expériences faites avec un frotteur formé d'une lame rigide, le frottement était très irrégulier et les mesures très difficiles, probablement à cause des grains de poussière qui s'interposaient entre la lame et le verre.

avoir un courant variable, on a adopté la disposition suivante : une pile de deux éléments Daniell P est fermée sur le rhéostat R. Tous les brins de la brosse sont reliés à un seul fil qui est attaché aux bornes α, α' du commutateur à mercure C; un autre fil relie l'électrode du vase poreux aux bornes β, β' du même commutateur. La borne δ de ce dernier (*voir* la *fig.* schématique 4) est reliée à

Fig. 4.

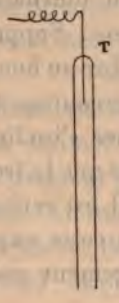


Cr, le cristallisoir. — B, la brosse. — V, le vase poreux. — T, le tube. — Bl, la balance. — P', la pile donnant le courant de compensation. — R', le rhéostat. — E, l'électromètre. — C, le commutateur. — R, le rhéostat. — P, la pile de charge.

poste fixe à l'extrémité *a* du rhéostat, et la borne γ à un contact φ mobile, glissant le long du rhéostat. Quand on

voulait avoir des forces électromotrices plus grandes que celles qu'on pouvait obtenir au moyen du rhéostat, on plaçait un élément Daniell à côté du rhéostat, mais en dehors de son circuit. On fixait l'un des pôles de cet élément en a et l'autre pôle à la borne b du commutateur et on supprimait le fil ab représenté en pointillé. Pour mesurer la force électromotrice de polarisation de la brosse, on la compare avec une électrodetémoin T. Celle-ci est formée d'un fil de platine soudé à l'un des bouts d'un tube de verre T (*voir* la *fig.* 5), dont l'autre bout est ouvert.

Fig. 5.



Le tube a 25^{cm} de long et $1^{mm},5$ de diamètre intérieur, et le fil qui y est soudé plonge dans le tube sur une longueur de 6^{cm}. Le tube est rempli d'eau acidulée et maintenu verticalement renversé sur le cristallisoir, de façon que son extrémité ouverte plonge dans le liquide. L'électrode peut ainsi être considérée comme étant en dehors du circuit que traverse le courant polarisant. Son potentiel étant invariable, il peut être pris comme terme de comparaison pour les différents états de polarisation de la brosse. La comparaison de la brosse avec l'électrode T se fait par une méthode de compensation, en cherchant sur la résistance R′ parcourue par le courant de la pile P′ deux points auxquels il faut attacher l'électrode et la brosse pour que

l'électromètre E, placé dans leur circuit, reste en équilibre (¹).

Marche des expériences et résultats.

Tout d'abord, il est facile de s'assurer que la polarisation par l'hydrogène, que j'appellerai *polarisation négative*, diminue le frottement, tandis que la polarisation par l'oxygène, ou *positive*, l'augmente. En effet, mettons le plateau en mouvement, équilibrons la balance et faisons passer le courant d'un daniell de façon à polariser la brosse négativement : immédiatement, la balance s'incline du côté du plateau tournant, indiquant ainsi une diminution du frottement. Supprimons le courant, la balance revient en équilibre au bout de quelques secondes, et, si l'on fait passer le courant de charge en sens contraire, on voit la balance s'incliner du côté opposé au précédent; ce qui montre que le frottement est augmenté. Tel est le phénomène. Il est évident que la variation du frottement est due, dans cette expérience, à la polarisation et non à un dégagement gazeux, la force électro-

(¹) Dans la pratique, cette résistance R' est représentée par deux boîtes de résistance A et B, de 11100 ohms chacune, reliées entre elles par un conducteur de résistance négligeable. On enlève les fiches de A et on laisse en place celles de B. Le courant de la pile P' (de deux daniells) traverse l'ensemble des deux boîtes. On relie les deux points dont on veut mesurer la différence de potentiel aux extrémités de la boîte B et l'on transporte des fiches de B dans les trous correspondants de A, jusqu'à ce que l'équilibre de l'électromètre soit obtenu. De cette manière, la résistance totale du circuit ne varie pas, celle de la dérivation seule varie. Soit r la résistance en ohms entre les deux points dont on mesure la différence de potentiel. On détermine ensuite sur la boîte B deux points entre lesquels la différence de potentiel soit égale à un latimer-clarke. Soit r' la résistance entre les deux points cherchés. Le rapport $\frac{r}{r'}$ donnera la force électromotrice de polarisation en L.-C. Pour la convertir en volts, il suffira de multiplier ce rapport par 1,45.

motrice d'un seul daniell étant insuffisante à produire la décomposition de l'eau.

Nous allons maintenant voir comment le frottement varie lorsqu'on fait varier la force électromotrice de polarisation. A cet effet, on augmente ou on diminue graduellement le courant de charge en déplaçant le contact φ le long du rhéostat R, et l'on mesure en même temps la force électromotrice de polarisation et le poids faisant équilibre au frottement. Cette dernière mesure se faisait avant et après la mesure de la polarisation. Pendant ce temps, le frottement restait presque invariable (il variait rarement de $0^{gr},3$, ce qui était négligeable). Ordinairement, on amenait la polarisation à une valeur assignée d'avance au moyen de la compensation, et l'on mesurait le frottement.

Voici un Tableau donnant les forces électromotrices de polarisation L en latimer-clarke, et les valeurs correspondantes du frottement p en grammes. Le signe — placé en tête d'une colonne indique des polarisations négatives, et le signe +, des polarisations positives. La brosse, pesant $171^{gr},8$, supportait une charge additionnelle de 125^{gr}.

L.	p.	L.	p.
0.....	67	0.....	67
— 0,063.....	68,5	+ 0,063.....	62
0,082.....	69,5	0,075.....	61,5
0,126.....	69	0,088.....	60,5
0,189.....	64,5	0,101.....	60
0,252.....	60	0,113.....	»
0,315.....	52	0,126.....	60,5
0,378.....	44	0,189.....	»
0,440.....	36	0,252.....	62,5
0,504.....	30	0,378.....	76
0,630.....	29	0,504.....	86
0,645.....	28	0,630.....	90
0.....	67	0.....	67,5

On voit, d'après ce Tableau, que la polarisation négative de la brosse variant de 0^{l} à $0^{l},645$ (à peu près la limite de la polarisation qu'on pouvait atteindre), le frottement commence d'abord par croître, passe par un maximum vers $0^{l},082$ (entre $0^{l},082$ et $0^{l},160$), puis décroît, se réduit de $0^{l},41$ de sa valeur initiale et cesse de varier vers la limite de la polarisation. Si l'on polarise la brosse positivement, le frottement décroît d'abord, passe par un minimum, puis se met à croître, augmente de 0,33 environ de sa valeur initiale et cesse de varier.

Ces faits ont été établis ensuite par un grand nombre d'expériences où l'on mesurait le frottement entre deux valeurs de la polarisation situées de deux côtés, soit du maximum, soit du minimum.

L'existence du maximum de frottement pour une certaine valeur de la polarisation négative a pu être mise en évidence d'une manière très nette par l'expérience suivante :

On fait tourner le plateau mobile au moyen d'une petite machine Siemens (modèle Marcel Deprez) à aimant fixe. Une machine de ce genre présente un champ mort correspondant au moment où la bobine passe devant les aimants fixes. Il en résulte ce fait, que la machine ne peut marcher qu'avec un nombre de tours suffisants pour lui imprimer une vitesse acquise capable de vaincre la résistance du champ mort. Si la vitesse descend au-dessous d'une certaine limite (30 tours environ dans le cas qui nous occupe), la machine s'arrête et, dans le voisinage de cette limite, la moindre cause la ralentit. A l'aide de résistances électriques convenables introduites dans le circuit de la machine, on la règle de manière qu'elle ne fasse que 40 tours environ à la minute, la brosse étant maintenue à la polarisation o. Si, pendant que le plateau tourne, on déplace le curseur φ le long du robinet R, de manière à faire varier la polarisation de la brosse depuis

o jusqu'à $-o^{l},15$, on constate que, pour une certaine position du curseur, la machine se ralentit très notablement; elle est même prête à s'arrêter si le nombre de tours initial (à o) est de 35, par exemple; mais, dès qu'on déplace le curseur d'un côté ou de l'autre de cette position particulière, on voit la machine s'accélérer. Il y a donc une certaine polarisation négative pour laquelle le frottement est maximum. Ce maximum tombe entre $o^{l},063$ et $o^{l},12$. Si le nombre de tours initial ne dépasse pas 30, la machine s'arrête lorsque le curseur est amené au point correspondant à la polarisation qui produit le maximum de frottement.

Je ferai remarquer que les poids p sont proportionnels aux coefficients de frottement, mais ne les mesurent pas exactement, même s'ils sont divisés par le poids total de la brosse. Pour cela, il faudrait que la longueur de l'aiguille comprise entre le couteau et le point d'attache du fil fût égale au bras du fléau, et que le fil qui relie la brosse à l'aiguille fût absolument horizontal. Ces conditions étaient difficiles à remplir d'une manière sûre.

Il y avait une précaution à prendre : il fallait que les déplacements de la brosse ne fussent pas grands, ces déplacements seuls pouvant changer l'équilibre. Aussi, en soulevant convenablement les supports du fléau, me suis-je arrangé de façon à rendre les déviations petites. On pouvait alors accuser une variation de $o^{gr},3$ dans la valeur de p.

Relation entre le coefficient de frottement et la polarisation.

Il était naturel de rechercher s'il y a une relation entre le coefficient de frottement et la polarisation, de voir comment variera le frottement quand on fera varier la pression de la brosse sur le plateau de verre, en la chargeant

de poids additionnels différents. A cet effet, j'ai exécuté quatre séries d'expériences avec des charges différentes Dans la première série, la brosse, qui pèse $171^{gr},8$, n'avait pas de surcharge. Dans la deuxième série, la brosse était chargée de 50^{gr}. Dans la troisième, la brosse était chargée de 125^{gr}: ce sont les expériences que j'ai citées. Enfin, dans la quatrième série, la charge additionnelle était de 175^{gr}.

Le Tableau suivant résume trois séries d'expériences correspondant aux charges additionnelles de 0^{gr}, de 50^{gr} et de 175^{gr}.

Brosse sans surcharge.		Brosse chargée de 50^{gr}.		Brosse chargée de 175^{gr}.	
L.	*p.*	L.	*p.*	L.	*p.*
0.....	32,5	0.....	54,5	0.....	98,5
+ 0,065...	30	— 0,065...	56,5	— 0,520...	42
+ 0,130...	29	— 0,078...	56,5	— 0,390...	69
+ 0,195...	29,5	— 0,091...	57	— 0,455...	47
+ 0,260...	31,5	— 0,104...	56,5	0.....	98,5
+ 0,325...	34	— 0,117...	56	»	»
0.....	33	— 0,130...	55	»	»
— 0,065...	34	— 0,143...	54	»	»
— 0,078...	35	— 0,156...	53	»	»
— 0,091...	34,5	— 0,220...	48,5	»	»
— 0,104...	34	— 0,260...	47	»	»
— 0,117...	34	— 0,390...	34	»	»
— 0,130...	33	— 0,520...	24	»	»
— 0,156...	32,5	— 0,572...	23,5	»	»
— 0,195...	30,5	0.....	54	»	»
— 0,260...	28	+ 0,065...	49	»	»
— 0,325...	24,5	+ 0,078...	»	»	»
— 0,390...	19,5	+ 0,091...	48	»	»
— 0,455...	15,5	+ 0,104...	47,5	»	»
— 0,520...	14,5	+ 0,117...	»	»	»
— 0,572...	14,5	+ 0,130...	48	»	»
0.....	33	+ 0,156...	48,5	»	»
»	»	+ 0,195...	49	»	»

Brosse sans surcharge.		Brosse chargée de 50gr.		Brosse chargée de 175gr.	
L.	p.	L.	p.	L.	p.
»	»	+ 0,220...	50	»	»
»	»	+ 0,247...	50,5	»	»
»	»	+ 0,260...	51	»	»
»	»	+ 0,325...	57	»	»
»	»	+ 0,390...	63	»	»
»	»	+ 0,455...	67	»	»
»	»	+ 0,520...	70	»	»
»	»	+ 0,572...	71	»	»
»	»	+ 0,645...	73	»	»
»	»	+ 0,704...	73	»	»

Remarque. — Dans ce Tableau, on a reproduit les résultats des expériences avec l'ordre dans lequel on les a faites. C'est avec intention qu'on commençait tantôt par des polarisations négatives, tantôt par des polarisations positives.

Ces expériences confirment d'abord les faits déjà signalés plus haut. Mais elles mettent encore en lumière un autre fait intéressant. Si l'on prend les rapports du poids p, donnant les différentes valeurs du frottement correspondant aux différentes valeurs de la polarisation, au poids correspondant à la polarisation nulle, et que j'appellerai p_0, on trouve que ce rapport reste constant pour une force électromotrice donnée, quel que soit le frottement initial, par suite quelle que soit la charge. Voici le Tableau de ces rapports pour les différentes charges et pour les mêmes forces électromotrices de polarisation ou pour des forces électromotrices très voisines. Dans ce Tableau, on a compris également les rapports calculés avec les autres expériences citées dans ce travail.

$\frac{p}{p_0}$.

Brosse

L.	sans surcharge.	chargée de 50^{kr}.	chargée de 125^{kr}.	chargée de 125^{kr}.	chargée de 125^{kr}.	chargée de 175^{kr}.
0.....	»	»	»	»	»	»
0,063...	»	»	1,034	1,022	»	»
0,065...	1,030	1,036	»	»	»	»
0,0780..	1,060	1,036	»	»	»	»
0,082...	»	»	1,049	1,037	»	»
0,091...	1,045	1,046	»	»	»	»
0,104...	1,030	1,036	»	»	»	»
0,117...	1,030	1,027	»	»	»	»
0,126...	»	»	1,014	1,030	»	»
0,130...	1	1,009	»	»	»	»
0,156...	0,984	0,972	»	»	»	»
0,252...	»	»	0,923	0,895	»	»
0,260...	0,848	0,860	»	»	»	»
0,378...	»	»	0,654	0,675	»	»
0,384...	»	»	»	»	0,620	»
0,390...	0,600	0,623	»	»	»	0,609
0,455...	0,470	»	»	»	»	0,477
0,504...	»	»	0,444	0,448	»	»
0,512...	»	»	»	»	0,432	»
0,520...	0,440	0,440	»	»	»	0,426
0,572...	0,439	0,430	»	»	»	»
0,630...	»	»	0,430	0,432	»	»
0.....	»	»	»	»	»	»
0,063...	»	»	0,907	0,925	»	»
0,065...	0,923	0,907	»	»	»	»
0,126...	»	»	0,893	0,903	»	»
0,130...	0,892	0,889	»	»	»	»
0,195...	0,908	0,907	»	»	»	»
0,252...	»	»	0,950	0,933	»	»
0,260...	0,938	0,944	»	»	»	»
0,325...	1,046	1,055	»	»	»	»
0,378...	»	»	1,143	1,134	»	»
0,384...	«	»	»	»	1,135	»
0,390...	»	1,166	»	»	»	»
0,455...	»	1,240	»	»	»	»

$\frac{p}{p_0}$.

Brosse

L.	sans surcharge.	chargée de 50gr.	chargée de 125gr.	chargée de 125gr.	chargée de 125gr.	chargée de 175gr.
0,504...	»	»	1,283	1,286	»	»
0,512...	»	»	»	»	1,264	»
0,520...	»	1,297	»	»	»	»
0,572...	»	1,315	»	»	»	»
0,630...	»	»	1,328	1,343	»	»
0,645...	1,346	»	»	»	»	»

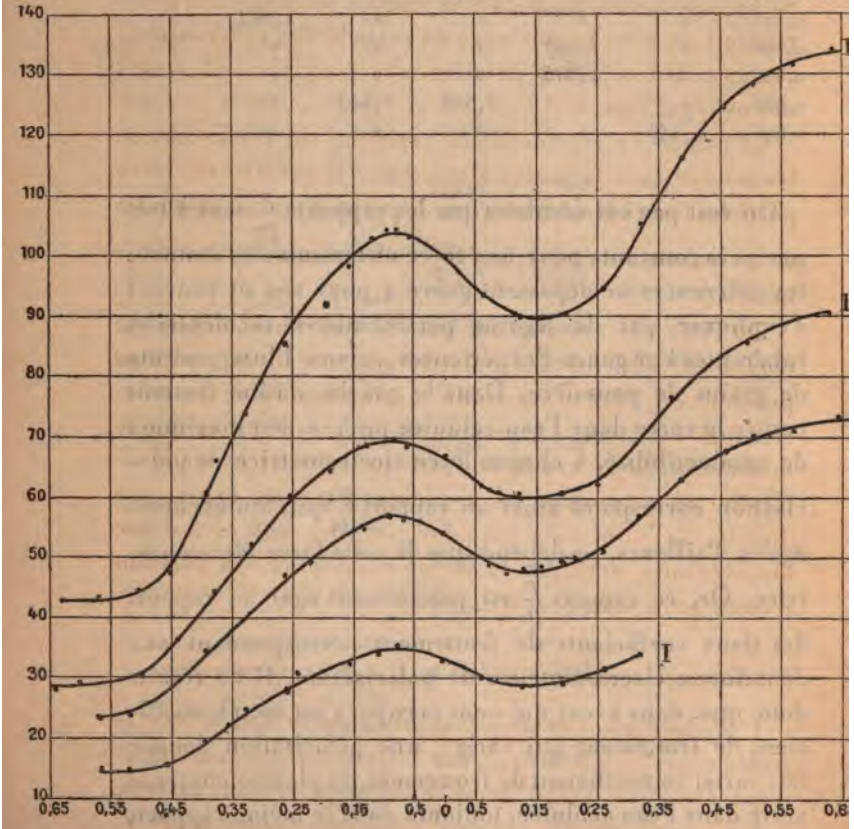
On voit par ces nombres que les rapports $\frac{p}{p_0}$ sont à très peu près constants pour une force électromotrice donnée; les différences ne dépassent guère 4 pour 100 et peuvent s'expliquer par de légères perturbations accidentelles inhérentes à ce genre d'expériences, comme l'interposition de grains de poussière. Dans le cas du platine frottant contre le verre dans l'eau acidulée prise à son maximum de conductibilité, à chaque force électromotrice de polarisation correspond ainsi un rapport $\frac{p}{p_0}$ qui, toutes choses égales d'ailleurs, ne dépend que de cette force électromotrice. Or, ce rapport $\frac{p}{p_0}$ est précisément égal au rapport des deux coefficients de frottement correspondant aux deux forces électromotrices de polarisation. Il en résulte donc que, dans le cas qui nous occupe, c'est bien le coefficient de frottement qui varie : une polarisation donnée fait varier le coefficient de frottement du platine contre le verre dans l'eau acidulée, toujours dans le même rapport, $\frac{p}{p_0}$ étant constant pour une force électromotrice donnée.

On peut représenter la marche du phénomène par une courbe, en portant en abscisses les forces électromotrices

et en ordonnées les rapports $\frac{p}{p_0}$ correspondants. La courbe représentera la manière dont le coefficient de frottement varie avec la polarisation.

La *fig.* 6 contient quatre courbes. Les trois premières, I, II et III, ont été construites en portant en

Fig. 6.



abscisses les forces électromotrices et en ordonnées les poids p. La courbe I correspond au cas où la brosse n'avait pas de surcharge; la courbe II, au cas où la brosse était

chargée de 50^{gr}, et la courbe III, au cas où la surcharge était de 125^{gr}. Ces courbes montrent que le phénomène est d'autant plus sensible que la pression est plus forte. On comprend donc qu'avec la faible pression qu'avait M. Koch une partie du phénomène ait pu lui échapper. Ces trois courbes sont paraboliques aux environs du maximum et du minimum, puis deviennent presque droites du côté des polarisations négatives jusqu'à la limite de la polarisation, et dans le voisinage de cette limite redeviennent courbes. Du côté des polarisations positives, elles sont moins régulières.

La courbe IV représente la variation du coefficient de frottement avec la polarisation. Pour la construire, on a porté les forces électromotrices de polarisation en abscisses et les moyennes des rapports $\frac{p}{p_0}$ correspondants en ordonnées.

On voit sur ces courbes que la courbure autour du maximum, du côté des polarisations négatives, est plus prononcée qu'aux environs du minimum du côté des polarisations positives. Le maximum est plus brusque que le minimum. Nous avons déjà vu qu'il était très facile de mettre ce maximum en évidence par une expérience directe. Le minimum ne peut pas être constaté d'une manière aussi nette par la même expérience, sa position n'étant pas indiquée aussi bien.

Autres faits se rapportant aux mêmes phénomènes.

1° *Polarisation et dépolarisation de la brosse par le frottement.* — La brosse, par le fait seul de son frottement contre le verre, se polarise négativement et cette polarisation peut atteindre $0^{l},1$ environ (entre $0^{l},07$ et $0^{l},097$). A l'état naturel, au repos, elle était positive par rapport à l'électrode témoin, à cause de l'inégalité électrique qui existe presque toujours, même entre deux corps

de même substance. La différence de potentiel entre la brosse et l'électrode témoin était de $0^{l},14$ environ; pour ramener la brosse à la polarisation zéro, c'est-à-dire pour compenser la différence de potentiel naturelle entre l'électrode-témoin et la brosse, il fallait polariser cette dernière négativement jusqu'à l'égalisation complète des potentiels. On continuait à polariser négativement lorsqu'il s'agissait de mesurer le frottement pour les différentes valeurs de la polarisation. J'ai remarqué, en observant l'électromètre capillaire pendant la marche de l'appareil, que, dans le cas des valeurs négatives de la polarisation, la brosse polarisée tendait à devenir encore plus négative par le frottement, tant que ce frottement n'avait pas dépassé son maximum. De l'autre côté du maximum, la brosse tendait au contraire à devenir positive par le frottement.

Lorsque la brosse était polarisée positivement, elle tendait toujours, pendant le frottement, à devenir négative en se dépolarisant.

2° *Effet produit sur le frottement par le dégagement de gaz.* — Les mesures, pendant la polarisation positive, n'ont pu se faire au delà de $0^{l},74$, quoique le maximum de polarisation qu'on ait pu atteindre fût de $1^{l},2$. Mais, au delà de $0^{l},74$, la brosse produisait le même effet, comme si elle était devenue rugueuse : elle tremblait continuellement et faisait trembler la balance. J'ai pu toutefois m'assurer qu'à partir du moment où l'oxygène commençait à se dégager le frottement ne variait presque plus.

Quant aux polarisations négatives, on voit, d'après les Tableaux précédents, qu'à partir de $-0^{l},64$ environ, qui était à très peu près le maximum de polarisation qu'on ait pu atteindre, le frottement ne varie plus. Les perturbations qui se produisaient pendant les fortes polarisations positives (les soubresauts de la brosse) cessaient immédiatement dès qu'on changeait le sens du courant de charge.

Les choses se passaient comme si la brosse polarisée négativement devenait plus lisse.

J'ai fait une expérience directe pour m'assurer que dans le voisinage du maximum de polarisation négative, c'est-à-dire dans le voisinage du point où l'hydrogène commençait à se dégager, le frottement cessait de varier. Voici les nombres que j'ai obtenus :

L.	*p*.
0.....	77,5
— 0,383.....	48
— 0,512.....	33,5
— 0,570.....	»
— 0,640.....	»
— 0,704.....	36
— 0,730.....	37
0.....	77

On voit qu'à partir d'une certaine valeur, qui se trouvait au delà de $0^{l},64$, le frottement commençait à augmenter. Or, à ce moment-là, l'hydrogène se dégageait déjà. On peut s'assurer par une expérience directe que le dégagement de l'hydrogène augmente le frottement. Il suffit de décomposer l'eau par un courant de deux bunsens, de façon que l'hydrogène vienne se dégager sur la brosse ; on constate alors que le frottement augmente en comparaison de celui qui correspond à l'absence de tout courant, ou bien à la polarisation zéro.

3° *Remarque sur la dépolarisation des électrodes.* — On sait qu'en général des électrodes polarisées gardent leur polarisation pendant un temps plus ou moins long.

Dans le cas du platine polarisé dans l'eau acidulée, j'ai remarqué que la polarisation négative disparaissait plus vite que la polarisation positive. On le constatait lorsque, après avoir fortement polarisé la brosse, on supprimait le courant de charge. Le frottement revenait presque immédiatement à la valeur qu'il avait sans le courant (valeur

qui différait très peu de celle qui correspondait à la polarisation zéro), tandis qu'il mettait un certain temps (2 ou 3 minutes) pour y revenir après une polarisation positive.

Variation du frottement avec la vitesse.

Je ferai encore une dernière remarque au sujet de la variation du frottement avec la vitesse.

Pour de faibles vitesses, le frottement augmente un peu quand la vitesse diminue. Mais cette augmentation n'est pas très notable (elle ne dépasse pas 6 pour 100). On peut donc dire que, lorsque la vitesse augmente, le frottement diminue jusqu'à une certaine vitesse limite, à partir de laquelle il reste invariable.

Voici quelques nombres à l'appui :

Nombre de tours à la minute.	Poids mesurant le frottement.
130	77,5
120	»
75	»
66	»
57	78
47	78,5
45	79
37	80
31	80,5

On voit que les faibles variations de vitesse ne pouvaient pas affecter le résultat des expériences.

J'ai observé la même constance du frottement en faisant frotter une lame de platine polie sur une lame de verre également polie, sans liquide interposé. Le frottement restait constant à partir d'une certaine vitesse et augmentait un peu pour de faibles vitesses.

On peut expliquer ce fait par des perturbations accidentelles, comme des grains de poussière qui viennent s'in-

terposer entre les deux corps frottants et dont l'effet est d'autant plus sensible que la vitesse est plus faible.

Postérieurement à la publication des premiers résultats de mes expériences sur la variation du frottement produite par la polarisation, M. K. Waitz (1) a exécuté, au laboratoire de M. Helmholtz, un série d'expériences sur le même sujet par une autre méthode. M. Waitz a étendu le phénomène à l'or, au palladium et au nickel frottant contre le verre dans différents liquides. Il a constaté qu'en général la polarisation par l'oxygène augmente le frottement, tandis que la polarisation par l'hydrogène le diminue. Pour le platine dans du ferrocyanure de potassium, il a constaté un maximum de frottement pour une polarisation négative de $\frac{1}{2}$ daniell. M. Waitz n'a pas recherché si c'était bien le coefficient de frottement qui variait. Il n'a pas fait varier la pression du frotteur contre le verre.

J'ai montré plus haut que, dans mes premières expériences, j'avais moi-même employé comme frotteurs des métaux autres que le platine et des liquides différents et que j'étais arrivé aux mêmes résultats que M. Waitz.

SUR UNE NOUVELLE CLASSE DE COMPOSÉS ORGANIQUES A RÉACTION ACIDE. — II. ACÉTYLCYANACÉTATES D'ÉTHYLE ET DE MÉTHYLE;

PAR MM. ALB. HALLER ET ALF. HELD.

Dans un Mémoire récent (2), l'un de nous a démontré l'influence qu'exerçait sur la fonction de certains composés neutres l'introduction dans leurs molécules de radicaux dits *négatifs*.

(1) *Wiedemann's Ann.*, t. XX, p. 285.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVI, p. 403.

Les éthers acétylcyanacétiques $CH^3-CO-CH^2-CO^2R$ possédant une constitution analogue à celle des éthers déjà étudiés, il était à prévoir qu'ils seraient également susceptibles de fournir des espèces d'acides, par la substitution du radical CAz à 1^{at} d'hydrogène du groupe CH^2. Les corps $CH^3-CO-CH\begin{matrix}\diagup CAz \\ \diagdown CO^2R\end{matrix}$ ont en effet une réaction nettement acide et, comme leurs analogues, ils sont susceptibles de fournir avec les bases des sels parfaitement définis.

Ces éthers cyanés peuvent s'obtenir par trois procédés différents :

1° En traitant les éthers acétylacétiques sodés par du chlorure de cyanogène;

2° En faisant agir du chlorure d'acétyle sur les éthers cyanacétiques sodés;

3° En opérant la double décomposition entre les éthers acétylcyanacétiques chlorés et le cyanure de potassium.

Nous allons étudier successivement chacun de ces procédés.

ACÉTYLCYANACÉTATE D'ÉTHYLE.

On prend 65^{gr} d'éther acétylacétique pur qu'on étend du même poids d'alcool absolu; à cette solution, on ajoute peu à peu 10^{gr} de sodium divisé en petits fragments. Lorsque tout le métal a disparu, on fait passer dans la solution refroidie un courant de chlorure de cyanogène pur et sec. Le liquide, jaune doré au début, se décolore peu à peu et se trouble. On arrête le courant de gaz quand une portion du produit, étendue d'eau, ne possède plus la réaction alcaline. A ce moment, il se présente sous la forme d'une pâte liquide blanche, qu'on étend d'eau distillée jusqu'à dissolution complète.

On chasse le chlorure de cyanogène en excès par un courant d'air, et la solution limpide est additionnée d'un

excès d'acide sulfurique dilué. Il se produit un trouble abondant qui ne tarde pas à se rassembler au fond du vase, sous forme d'une couche huileuse d'un jaune foncé. On épuise alors à l'éther, dans un entonnoir à décantation, et l'on rejette la solution hydro-alcoolique de sulfate de soude.

La solution éthérée est soumise à la distillation pour en retirer l'éther, et le résidu de cette opération est rectifié dans le vide. Sous une pression de 20^{mm} à 25^{mm}, il distille un liquide incolore, commençant à bouillir vers 80°. On change le récipient à partir du moment où le thermomètre marque 110°.

Les premières portions ainsi recueillies, constituant une très faible portion du liquide total, renferment surtout de l'acétylacétate d'éthyle non transformé et une petite quantité d'acétylcyanacétate d'éthyle entraîné. Au-dessus de 110°, il ne distille presque rien jusque vers 119°-120°. A cette température, il se condense dans le récipient un liquide incolore, réfringent qui, pendant la distillation, se prend souvent en masse dans l'allonge et le récipient.

Ce corps n'est autre chose que l'acétylcyanacétate d'éthyle. Il se présente sous la forme d'un produit cristallin blanc, d'une odeur fraîche, d'une saveur brûlante, et rougissant énergiquement le papier bleu de tournesol.

A 26°, ces cristaux fondent en un liquide incolore, limpide, se solidifiant difficilement. On peut en effet l'amener jusqu'à une température de — 15° sans faire cesser la surfusion.

Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme. Il est très peu soluble dans l'eau et sa solution aqueuse, additionnée d'une goutte d'une solution étendue de perchlorure de fer, se colore en rouge vif.

La densité de cet éther à l'état liquide est de 1,102 à + 19°. L'analyse de ce corps, pulvérisé et desséché dans

le vide en présence d'acide sulfurique, nous a donné les résultats suivants :

Dosage de l'azote.

Poids de la substance.....	0,4029
AzH^3 trouvée.....	0,0442
Soit Az.....	0,0364
Az pour 100.....	9,03

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.
Poids de la substance..	0,4804	0,1733
CO^2.....	0,9549	0,3430
H^2O.....	0,2730	0,0946

Soit en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $C^7H^9AzO^3$.
C.....	54,21	53,97	54,19
H.....	6,30	6,06	5,80
Az.....	9,03	»	9,03
O.....	30,19	»	31,43

Cette composition nous permet d'assigner à ce corps la formule

$$C^7H^9AzO^3 = CH^3 - CO - CH\begin{matrix}\diagup CAz \\ \diagdown CO\,OC^2H^5\end{matrix},$$

d'après son mode de formation

$$CH^3 - CO - CHNa - COOC^2H^5 + CAzCl$$
$$= NaCl + CH^3 - CO - CH\begin{matrix}\diagup CAz \\ \diagdown CO\,OC^2H^5\end{matrix}.$$

Nous avons depuis obtenu l'acétylcyanacétate d'éthyle par un procédé différent (1) et qui, malgré le rendement

(1) *Comptes rendus*, t. CV, p. 115.

plus faible que dans le cas précédent, a l'avantage de ne plus laisser subsister de doute sur la constitution de cet éther et de l'acétylacétate d'éthyle.

Ce procédé consiste à faire agir le chlorure d'acétyle sur le cyanacétate d'éthyle sodé. Le mode opératoire est le suivant :

On dissout 23^{gr} de cyanacétate d'éthyle dans son poids d'alcool absolu, et l'on y ajoute une dissolution de $4^{gr},60$ de sodium dans 60^{gr} du même alcool. On additionne ensuite ce mélange maintenu froid, et sans tenir compte du précipité qui s'est formé, de 8^{gr} de chlorure d'acétyle dissous dans 20^{gr} d'éther anhydre, et l'on chauffe jusqu'à ce que le liquide n'ait plus de réaction alcaline. On évapore ensuite au bain-marie; le résidu est repris par de l'eau, agité avec de l'éther pour dissoudre le cyanacétate d'éthyle non entré en réaction, puis décanté.

La solution aqueuse tenant en dissolution l'éther acétylcyanacétique sodé est sursaturée d'acide sulfurique et épuisée à l'éther.

Le liquide éthéré, distillé, laisse comme résidu le composé cyané, qu'on rectifie dans le vide. Pour l'obtenir complètement pur, on le transforme en sel de calcium auquel on fait ensuite subir le même traitement qu'au dérivé sodé, pour isoler l'éther acétylcyanacétique.

La réaction en vertu de laquelle cet éther se forme peut se traduire par l'équation suivante

$$2\,CHNa\begin{matrix}\diagup\,CAz\\ \diagdown\,COOC^2H^5\end{matrix} + CH^3-COCl$$

$$= NaCl + CH^2\begin{matrix}\diagup\,CAz\\ \diagdown\,COOC^2H^5\end{matrix} + CH^3-CO-CNa\begin{matrix}\diagup\,CAz\\ \diagdown\,COOC^2H^5\end{matrix}.$$

Comme le montre cette égalité, la moitié seulement de l'éther cyanacétique est transformée en éther acétylcyanacétique, et, de fait, comme nous l'avons vu plus haut, on

peut isoler du produit de la réaction une notable quantité de l'éther primitivement employé.

L'acétylcyanacétate d'éthyle ainsi obtenu est un liquide incolore, présentant tous les caractères de celui qui a été préparé avec l'éther acétoacétique sodé et le chlorure de cyanogène. Il distille vers 119° sous une pression de 15^{mm} à 20^{mm} et se condense dans le récipient sous la forme d'un liquide se prenant quelquefois spontanément en une masse d'aiguilles fondant à 26°.

Il donne également avec les persels de fer la coloration rouge caractéristique.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

		Calculé pour $C^7H^9AzO^3$.
Poids de la substance..	0,4047	»
CO^2 trouvé	0,8037	»
H^2O trouvée.....	0,2102	»
Soit C pour 100.....	54,15	54,19
H pour 100.....	5,77	5,80

Dosage de l'azote.

		Calculé.
Poids de la substance..	0,4958	»
AzH^3 trouvé	0,05397	»
Az »	0,04445	»
Soit Az pour 100.....	8,97	9,03

Une partie de l'éther a été neutralisée par du carbonate de calcium ; le sel cristallisé dans l'alcool à 70° présente tous les caractères extérieurs du dérivé calcique de l'éther acétylcyanacétique préparé par le chlorure de cyanogène et l'éther acétylacétique sodé. Il en présente aussi la composition, comme le démontrent les chiffres suivants :

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $(C^7H^6AzO^3)^2Ca$.
Ca	11,39	11,49

		Calculé pour $(C^7H^6AzO^3)^2Ca+3H^2O$.
Eau de cristallisation...	13,27	13,43

PROPRIÉTÉS DE L'ÉTHER ACÉTYLCYANACÉTIQUE.

Action de la potasse.

Nous avons traité 1^{mol} d'éther acétocyanacétique par 2^{mol} de potasse en solution alcoolique, et le tout a été chauffé dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque.

Le liquide refroidi, additionné d'eau, a été sursaturé par l'acide sulfurique étendu. Il s'est tout d'abord dégagé de l'acide carbonique en grande quantité. Il s'est séparé en outre de l'éther acétylcyanacétique non décomposé par la potasse et que l'éther a enlevé à la solution aqueuse. Celle-ci, soumise à la distillation, a fourni un liquide très acide, possédant une odeur très prononcée d'acide acétique. Neutralisée par du carbonate de baryte et concentrée, la solution a été précipitée par l'azotate d'argent en excès; le précipité, recueilli et lavé, a été traité par l'eau bouillante qui, par refroidissement, a laissé déposer des cristaux nacrés, blancs, d'acétate d'argent, ainsi que le démontre l'analyse :

Dosage du métal.

		Calculé pour $C^2H^3AgO^2$.
Poids de la substance.	0,4299	»
AgCl trouvé.....	0,3673	»
Soit Ag.....	0,2774	»
Ag pour 100.....	64,39	64,67

Ayant ainsi mis en évidence l'acide carbonique et l'acide acétique provenant du dédoublement de l'acétylcyanacétate d'éthyle sous l'influence de la potasse, restait à caractériser la présence de l'alcool.

Pour cela, l'éther acétylcyanacétique a été dissous dans une lessive aqueuse de potasse et la solution bouillie au réfrigérant ascendant.

Après trois heures, le produit de la réaction a été distillé; le liquide distillé, déshydraté sur le carbonate de potasse et redistillé. Enfin ce nouveau produit, neutralisé par l'acide sulfurique, a été encore une fois rectifié, et c'est dans ce dernier liquide que nous avons caractérisé l'alcool par sa transformation en iodoforme.

Les produits de décomposition étaient donc : l'alcool, l'acide carbonique, l'ammoniaque et l'acide acétique, et la réaction peut s'exprimer par l'équation

$$CH^3-CO-CH\begin{matrix}\diagup CAz\\ \diagdown COOC^2H^5\end{matrix} + 4KOH + H^2O$$
$$= AzH^3 + 2CH^3-COOK + CO^3K^2 + C^2H^6O.$$

Action de l'acide chlorhydrique.

L'éther acétocyanacétique, chauffé à 115°-120° avec de l'acide chlorhydrique concentré en tubes scellés, nous a donné les mêmes produits de décomposition qu'avec la potasse : acide carbonique, ammoniaque, acide acétique et alcool (à l'état de chlorure d'éthyle).

Cette décomposition peut se représenter par l'équation

$$CH^3-CO-CH\begin{matrix}\diagup CAz\\ \diagdown COOC^2H^5\end{matrix} + 2HCl + 3H^2O$$
$$= AzH^4Cl + C^2H^5Cl + 2C^2H^4O^2 + CO^2.$$

Combinaisons salines de l'acétylcyanacétate d'éthyle.

Une des propriétés remarquables de l'acétylacétate d'éthyle est de fournir des combinaisons métalliques définies, soit par substitution directe du métal à 1^{at} ou à 2^{at} d'hydrogène du groupe CH^2, comme dans le cas des métaux alcalins, soit indirectement par action sur cet éther, des solutions ammoniacales ou alcalines de certains oxydes, tels que ceux de cuivre, de cobalt, de nickel, de magnésium, d'aluminium (1), etc.

Nous pouvions nous attendre à obtenir les dérivés analogues en partant de l'éther acétylcyanacétique, et cela d'autant plus certainement que l'introduction du radical cyanogène dans le groupe CH^2, placé entre un radical CO et un autre CO^2R, devait communiquer à la molécule une fonction acide, ainsi que cela résultait des recherches antérieures de M. Haller, et comme il le formulait lui-même dès cette époque (2).

En effet, l'acétylcyanacétate d'éthyle se dissout dans les alcalis et s'y unit pour former des combinaisons cristallisables. Il s'unit de même aux hydrates alcalino-terreux et donne des corps nettement cristallisés. Les solutions de ces combinaisons salines font avec les sels tels que ceux de cuivre, de plomb, d'argent, etc., la double décomposition et donnent des dérivés métalliques correspondants.

Bien plus, cet éther, en présence de l'eau ou de l'alcool, décompose les carbonates métalliques, même insolubles, tels que ceux de calcium, de baryum, de plomb, etc., et fournit des sels cristallisables. Ces sels sont beaucoup plus stables que les dérivés métalliques de substitution obtenus avec l'éther acétylacétique et non seulement ils ne sont pas décomposés comme ceux-ci par l'eau bouillante, mais

(1) MAX CONRAD, *Leibig's Annalen*, t. CLXXXVIII, p. 269.
(2) HALLER, *Comptes rendus*, t. XCV, p. 142.

ils cristallisent pour la plupart assez facilement dans ce véhicule.

Sodium acétylcyanacétate d'éthyle

$$CH^3,CO,CNa\begin{cases}CO^2C^2H^5\\CAz\end{cases}.$$

Nous avons obtenu ainsi le sel de sodium en saturant exactement par du carbonate de soude une solution alcoolique d'éther acétylcyanacétique, et purifiant les premiers cristaux obtenus par recristallisation dans l'alcool absolu.

On obtient ainsi, soit de longues et fines aiguilles prismatiques soyeuses, soit des houppes cristallines plus ou moins volumineuses.

Ces cristaux sont très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. Ils ne renferment pas d'eau de cristallisation. A l'analyse, ils ont donné les résultats suivants :

Dosage du métal.

	I.	II.	III.	Calculé pour $C^7H^7NaAzO^3$.
Poids de la substance	0,4540	0,4950	0,2925	»
SO^4Na^2 trouvé	0,1797	0,1975	0,1171	»
Na pour 100.....	12,81	12,95	12,96	12,99

Sel de potassium $CH^3\text{-}CO\text{-}CK\begin{cases}CAz\\CO\,OC^2H^5\end{cases}$.

Cette combinaison s'obtient, comme la précédente, en saturant exactement par de la potasse pure une solution alcoolique d'éther acétylcyanacétique, et purifiant par cristallisation dans l'alcool absolu. On obtient ainsi une masse cristalline compacte ou de fines aiguilles groupées en étoiles. Ces cristaux sont anhydres et ont donné à l'analyse :

	I.	II.	Calculé.
Poids de la substance séchée à 120°.....	0,7380	0,5595	»
SO^4K^2 trouvé.....	0,3287	0,2500	»
Soit K	0,14755	0,11222	»
K pour 100.....	19,98	20,06	20,20

Sel de calcium $(C^7H^8AzO^3)^2Ca + 3H^2O$.

Le sel de calcium $(C^7H^8AzO^3)^2Ca + 3H^2O$ s'obtient comme le précédent, en saturant par du carbonate de calcium en excès l'éther acétylcyanacétique en présence de l'eau ou de l'alcool chauds.

Assez peu soluble dans l'eau froide, il se dissout facilement dans l'eau bouillante, d'où il cristallise par refroidissement en longues aiguilles prismatiques opaques.

L'alcool le dissout mieux, et c'est de sa solution dans l'alcool à 70°, qu'on obtient par évaporation lente les plus beaux cristaux. Ces cristaux, exposés pendant quelque temps sur l'acide sulfurique, deviennent opaques et perdent une partie de leur eau de cristallisation. Dans le vide, ils perdent rapidement 1^{mol} d'eau, et c'est pour cette raison que nos premières analyses ne leur attribuaient que $2H^2O$.

Chauffé à l'étuve, ce sel perd peu à peu de l'eau, sa déshydratation est complète à 140°. A 150° il commence déjà à jaunir en se décomposant. L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Dosage de l'eau.

Poids de la substance séchée sur SO^4H^2...	1,0584	0,7865
Perte en eau à 140°.....	0,1017	0,0775
H^2O pour 100.....	9,60	9,85
Calculé pour $2H^2O$.....	9,30	9,30

Poids de la substance séchée à l'air libre..	0,6680
Perte en eau à 140°.....	0,0885
H^2O pour 100.....	13,25
Calculé pour $3H^2O$.....	13,43

Dosage du métal.

	I.	II.	Calculé pour $(C^7H^8AzO^3)^2Ca$.
Poids de la substance séchée à 140°.....	0,4285	0,4167	»
SO^4Ca trouvé	0,1670	0,1603	»
Ca pour 100	11,46	11,29	11,49

Dosage de l'azote.

	I.	II.	Calculé.
Poids de la substance sèche.	0,6370	0,7480	»
AzH^3 trouvé	0,0629	0,0748	»
Az pour 100	8,13	8,23	8,04

On peut donc lui assigner la formule

$$(C^7H^8AzO^3)^2Ca + 3H^2O.$$

La solution alcoolique du sel de calcium le laisse déposer par cristallisation lente en cristaux très nets, mais dont l'aspect et la forme varient avec les conditions dans lesquelles s'effectue la cristallisation.

La forme la plus habituelle est celle d'une double pyramide hexagonale inclinée irrégulière; les deux pyramides sont accolées par leur base et terminées, non par un sommet unique, mais par un dôme curviligne, et paraissent être des octaèdres du cinquième système, dans lesquels on a caractérisé quelques-uns des éléments que nous retrouverons plus bas.

La seconde forme est celle d'un prisme rhomboïdal oblique de 105°32′, portant sur les angles E des facettes parallèles à la petite diagonale de la base et sur les arêtes G une modification unique g_1, cette dernière n'existant souvent que sur une des arêtes.

Les mesures d'angles ont été les suivantes :

	° ′
mm'	105.32
mg'	127.25
eg'	148.30
ec	62.30
mc	123.15
em'	118.42

Il nous a été impossible de déterminer la hauteur de ce prisme, n'ayant pu trouver un seul cristal offrant une base P suffisamment plane pour permettre d'obtenir une réflexion nette : toutes ces bases étaient concaves et constituées par la superposition de feuillets qui en rendaient la surface rugueuse.

Sel de baryum $(C^7H^8AzO^3)^2Ba + 2H^2O$.

Ce sel s'obtient comme le précédent, par dissolution du carbonate de baryum dans une solution alcoolique d'éther acétylcyanacétique.

Par évaporation lente, nous avons obtenu des mamelons blancs, assez volumineux, formés d'aiguilles cristallines et très fines présentant l'aspect de moisissures.

Il est soluble dans l'eau et l'alcool.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de l'eau et du métal.

	I.	II.
Poids de la substance....	0,4532	0,5755
Pertes en H^2O à 140°....	0,0376	0,0451
SO^4Ba trouvé.....	0,2149	0,2731
H^2O pour 100.....	8,16	7,83
Ba pour 100	30,38	30,36

	Calculé pour $(C^7H^8AzO^3)^2Ba + H^2O$.
H^2O pour 100.....	7,49
Ba pour 100 du sel anhydre.....	30,78

Sel de plomb $(C^7H^8AzO^3)^2Pb + 2H^2O$.

Ce sel s'obtient par double décomposition avec l'un des précédents. Obtenu à froid, il est amorphe, peu soluble dans l'eau. Redissous dans l'eau bouillante ou mieux dans l'alcool à 60°, on l'obtient par refroidissement sous forme de cristaux aciculaires assez semblables au chlorure de plomb. Il se dissout assez facilement dans les solutions d'azotate de plomb.

L'analyse de ce sel a donné les résultats suivants :

Dosage du plomb.

		Calculé pour $(C^7H^8AzO^3)^2Pb + H^2O$.
Poids de la substance sèche à 100°.	0,5155	»
SO^4Pb trouvé.....	0,2945	»
Pb pour 100.....	39,01	38,70

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	Calculé.
Poids de la substance sèche à 100°.....	0,4563	0,4445	»
CO^2 trouvé.....	0,5208	0,5155	»
H^2O »	0,1494	0,1474	»
Soit en centièmes : C pour 100..	31,10	31,62	31,50
» H pour 100..	3,60	3,55	3,30

Dosage de l'azote.

	I.	II.	Calculé.
Poids de la substance sèche à 100°.	0,4769	0,4278	»
AzH^3 trouvée.....	0,0306	0,0272	»
Soit en centièmes : Az pour 100.	5,28	5,23	5,20

Ce sel de plomb chauffé à 100° perd 1^{mol} d'eau. Chauffé au-dessus de 105°, il se décompose sans perdre la seconde molécule d'eau de cristallisation, et c'est à la formule $(C^7H^8AzO^3)^2Pb + H^2O$ que sont rapportés les résultats

du dosage du plomb, du carbone, de l'hydrogène et de l'azote.

Sel d'argent $C^7H^8AgAzO^3$.

Il s'obtient par double décomposition, comme le précédent. Le précipité caillebotté obtenu, lavé à l'eau froide, a été redissous dans l'eau bouillante à l'abri de la lumière, et la solution par refroidissement a laissé déposer le sel cristallisé en fines aiguilles prismatiques anhydres.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage du métal.

	I.	II.	Calculé.
Poids de la substance...	0,2245	0,2874	»
AgCl trouvé.....	0,1230	0,1575	»
Ag.....	0,09258	0,1185	»
Ag pour 100.	41,23	41,24	41,22

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	Calculé.
Poids de la substance	0,2818	0,3687	»
CO^2 trouvé.....	0,3280	0,4258	»
H^2O »	0,0787	0,1097	»
Soit en centièmes : C pour 100..	31,74	31,49	32,06
» H pour 100..	3,10	3,30	3,05

Dosage de l'azote.

	I.	II.	Calculé.
Poids de la substance..	0,4050	0,4105	»
AzH^3 trouvée.....	0,02640	0,02641	»
Az »	0,02174	0,02175	»
Az pour 100.....	5,37	5,30	5,34

IDENTITÉ DE L'ÉTHER CYANACÉTO-ACÉTIQUE DE M. WILLIAM JAMES AVEC L'ÉTHER ACÉTOCYANACÉTIQUE PRÉPARÉ PAR NOUS.

Dans le numéro du mois d'avril 1887 du *Journal of the Chemical Society* (1), M. William James donne la prépa-

(1) P. 286.

ration d'un éther cyanacéto-acétique auquel il attribue la formule

$$CAz, CH^2, CO, CH^2, CO^2C^2H^5.$$

L'auteur part de l'éther monochloracéto-acétique, qu'il traite par du cyanure de potassium en présence de l'alcool absolu.

Les propriétés de ce composé, sa forme cristalline, son point de fusion à 26°,5 nous ont fait supposer que l'éther en question n'était autre chose que l'acétocyanacétate d'éthyle préparé par nous en traitant l'éther acétylacétique sodé par du chlorure de cyanogène (1)

$$CH^3 - CO - CHNa - CO^2C^2H^5 + ClCAz$$
$$= NaCl + CH^3 - CO - CH\begin{matrix} CAz \\ CO^2C^2H^5. \end{matrix}$$

Pour nous assurer de l'identité des deux corps, nous avons repris le travail de M. William James, en nous conformant exactement aux indications de l'auteur.

L'éther monochloracéto-acétique a été préparé en saturant à froid 100^{gr} d'éther acétylacétique par un courant de chlore jusqu'à augmentation de poids de 30^{gr}. Le liquide a été ensuite lavé à l'eau, puis rectifié. A la pression ordinaire, il passe entre 195°-197°. Sous une pression de 20^{mm} à 25^{mm}, il distille vers 108°-110°.

« 50^{gr} d'éther chloré ont été introduits dans un ballon renfermant 40^{gr} de cyanure de potassium finement pulvérisé et environ 700^{cc} d'alcool absolu. Le mélange a été abandonné à lui-même pendant quelques heures à la température ordinaire, en agitant fréquemment, et l'on a achevé la réaction en maintenant le ballon au bain-marie pendant environ une heure. La solution alcoolique, d'un brun foncé, sentait fortement l'acide cyanhydrique. On a

(1) *Comptes rendus*, t. XCV, p. 235.— *Jahresberichte der Chemie*, p. 847; 1882. — Thèse de Pharmacie de M. Held; Nancy, 1882.

filtré pour séparer le chlorure de potassium et distillé au bain-marie. Le liquide distillé était très chargé en acide cyanhydrique; quant au résidu qui restait dans la cornue, il se présentait sous la forme d'une masse confusément cristalline qui a été exprimée entre des doubles de papier buvard. On a ensuite lavé cette masse à l'alcool froid, pour la débarrasser de la majeure partie d'une matière colorante brune dont elle était souillée, puis on l'a fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool absolu. »

On a ainsi obtenu des aiguilles soyeuses répondant aux caractères signalés par M. W. James.

D'après cet auteur, 50^{gr} de monochloracéto-acétate d'éthyle donnent à peine 1^{gr} à 2^{gr} de sel pur. Nous avons également obtenu cette quantité.

En saturant ce sel par un acide et reprenant par l'éther, on obtient le cyano-acéto-acétate d'éthyle.

Ce faible rendement nous a conduits à modifier légèrement le procédé.

Au lieu d'employer 700^{cc} d'alcool absolu, on n'en a employé que 200^{cc}; le mélange d'éther monochloré, de cyanure de potassium et d'alcool absolu, fait suivant les proportions indiquées, abandonné à lui-même s'échauffe peu à peu. Au bout de trois à quatre heures, on achève la réaction au bain-marie, puis on chasse l'alcool par distillation. Le résidu, repris par l'eau, est acidulé par l'acide sulfurique et épuisé à l'éther. La solution, desséchée sur du chlorure de calcium, est ensuite débarrassée de l'éther par distillation. Le liquide qui reste est rectifié dans le vide. En partant de 50^{gr} d'éther monochloré, on a obtenu ainsi 15^{gr} environ d'éther cyané brut. Une nouvelle purification et une distillation dans le vide ont abaissé le rendement à 10^{gr} d'éther pur.

Le produit ainsi préparé présente tous les caractères de l'éther acétylcyanacétique préparé par les deux procédés que nous avons décrits. Comme lui, il distille vers

119° sous une pression de 15^{mm} à 20^{mm} et se condense dans le récipient sous la forme d'un liquide incolore se prenant souvent en une masse de fines aiguilles fondant à 26°. Une fois fondu, il recristallise difficilement, à moins d'abaisser la température vers 0°. De même que l'éther acétylcyanacétique, il donne avec les persels de fer une coloration rouge.

Nous avons préparé son sel de potasse et son sel de chaux en neutralisant l'éther par les carbonates correspondants. On a fait cristalliser le sel de potasse dans de l'alcool absolu et le sel de chaux dans de l'alcool à 70°.

Ces sels ont été comparés avec leurs analogues dérivés de notre éther acétocyanacétique. Les analyses ont donné les résultats suivants :

Sels de potassium provenant de l'éther préparé d'après le procédé de M. W. James.

	Sel préparé par l'auteur. Trouvé.		Sel préparé par nous. Trouvé.		Théorie pour
	I.	II.	III.	IV.	$C^7H^8KAzO^3$.
K pour 100...	21,65	20,41	20,01	19,64	20,20

Sel de potassium préparé avec l'éther acétylcyanacétique de MM. Haller et Held.

	Trouvé.		Théorie pour
	I.	II.	$C^7H^8KAzO^3$.
K pour 100.....	19,98	20,06	20,20

Sel de chaux obtenu avec l'éther de M. James.
(On l'a desséché à 130°-140°.)

	Trouvé.		Théorie pour
	I.	II.	$(C^7H^8AzO^3)^2Ca$.
Ca pour 100.....	11,46	11,35	11,49

Eau de cristallisation.

	Trouvé.	Théorie pour $(C^7H^4AzO^3)^2Ca, 3H^2O$.
H^2O pour 100.....	13,25	13,43

Sel de chaux dérivant de notre éther (sel séché à 130°-140°).

	Trouvé.		Théorie pour
	I.	II.	$(C^7H^4AzO^3)^2Ca$.
Ca pour 100.....	11,46	11,29	11,49

Eau de cristallisation.

	Trouvé.	Théorie pour $(C^7H^4AzO^3)^2Ca, 3H^2O$.
H^2O pour 100.....	13,50	13,43

De l'ensemble de ces comparaisons, il résulte donc que l'éther cyanacéto-acétique de M. W. James est identique avec l'éther acétocyanacétique obtenu par nous.

Or, nous adoptons pour l'éther acéto-acétique la formule $CH^3, CO, CH^2, CO^2C^2H^5$ qui en fait un éther d'un acide β-acétonique, et pour le dérivé cyané la formule

$$CH^3, CO, CH\begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5. \end{cases}$$

L'éther obtenu par la méthode de M. W. James a donc la même formule, et non celle

$$CAz, CH^2, CO, CH^2, CO^2C^2H^5$$

adoptée par cet auteur. La constitution de cet éther conduit nécessairement à modifier celle de l'éther monochloro-acéto-acétique employé.

On admet en effet généralement que, dans ces sortes de doubles décompositions, le cyanogène prend la place du chlore; il est donc permis de conclure que l'éther mono-chloro-acéto-acétique a pour formule $CH^3, CO, CHCl, CO^2C^2H^5$ et non $CH^2Cl, CO, CH^2, CO^2C^2H^5$ comme l'indique l'au-

Soit :

Na.....	0,052958
Na pour 100.....	14,02

	Calculé pour $C^6H^8NaAzO^3$.
Na pour 100.....	14,11

Le *composé calcique* obtenu par saturation de la solution alcoolique de cet éther par du carbonate de calcium pur et évaporation se présente sous la forme de beaux cristaux transparents, volumineux, très efflorescents, et qui ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	Poids de la substance.	Perte à 130°.	SO^4Ca trouvé.	Calcium.	Ca pour 100.	H^2O pour 100.
I...	0,3696	0,0875	0,1191	0,0350	12,36	25,67
II..	0,3832	0,0965	0,1208	0,0355	12,39	25,18

	Calculé pour $(C^6H^8AzO^3)^2Ca + 6H^2O$.
H^2O pour 100.....	25,23

	Et pour $(C^6H^8AzO^3)^2Ca$.
Ca pour 100	12,50

Le *sel de baryum,* obtenu comme celui de calcium, se présente sous forme de petits cristaux prismatiques groupés en houppes, d'aspect nacré. Ils répondent à la formule $(C^6H^8AzO^3)^2Ba + 2H^2O$. Ils ne perdent toute leur eau de cristallisation qu'à 145°.

	Poids de la substance cristallisée.	Perte à 145°.	SO^4Ba trouvé.	Ba	Ba pour 100.	H^2O pour 100.
I...	0,4526	0,0344	0,2310	0,13585	32,49	7,62
II..	0,7421	0,0590	0,3810	0,2240	32,78	7,95

	Calculé pour $(C^6H^6AzO^3)^2Ba + 2H^2O$.
H^2O pour 100.....	7,94

	Et pour $(C^6H^6AzO^3)^2Ba$.
Ba pour 100.....	32,85

Nous avons obtenu le même éther cyané en traitant une solution de cyanacétate de méthyle sodé dans de l'alcool méthylique anhydre, par du chlorure d'acétyle en solution dans l'éther anhydre. On maintient le mélange à une température de 40° à 50° environ pendant quelques heures, puis on traite par l'eau acidulée. On obtient dans ces conditions la séparation du liquide en deux couches. On décante la couche éthérée surnageante et on la soumet à la distillation, d'abord à la pression ordinaire, puis dans le vide.

Les portions qui distillent dans le vide au-dessus de 90° sont seules recueillies, et, comme elles ne cristallisent pas par refroidissement par suite de leur mélange avec des impuretés provenant de réactions secondaires, on les purifie en les traitant en solution alcoolique par du carbonate de calcium jusqu'à saturation. Les cristaux de la combinaison calcique, isolés et traités par l'acide chlorhydrique dilué, abandonnent à l'éther un corps qui cristallise par l'évaporation du dissolvant et qui fond à 46°,5, point de fusion qui est celui de l'acétylcyanacétate de méthyle. On peut représenter la réaction par la formule suivante :

$$2\left(CHNa\begin{<}{CAz}{CO^2CH^3}\right) + CH^3-COCl$$

$$= NaCl + CH^2\begin{<}{CAz}{CO^2CH^3} + CH^3-CO-CNa\begin{<}{CAz}{CO^2CH^3}.$$

Avant d'obtenir les résultats mentionnés ci-dessus, nous avons éprouvé des insuccès, soit en suivant la première méthode de préparation, soit en nous conformant à la seconde.

Au lieu de préparer du méthylate de sodium pour y ajouter ensuite soit le cyanacétate de méthyle, soit l'acétylacétate de méthyle, nous partions de l'éthylate de sodium et achevions la préparation ainsi qu'il est dit plus haut. Nous obtenions, dans ces conditions, un corps incristallisable, distillant dans le vide à une température de 108° à 110°, et qui n'était autre qu'un mélange d'acétylcyanacétates de méthyle et d'éthyle, que des distillations fractionnées ne réussissaient pas à séparer.

L'analyse de ce mélange a, en effet, donné les nombres suivants :

	Trouvé pour 100.
Carbone	52,31
Hydrogène	5,98

alors que l'acétylcyanacétate de méthyle $C^6H^7AzO^3$ exige

	Pour 100.
C	51,06
H	4,96

et que, d'autre part, l'acétylcyanacétate d'éthyle $C^7H^9AzO^3$ exige

	Pour 100.
C	54,19
H	5,80

Les mêmes différences s'observaient dans l'analyse de la combinaison calcique, qui nous a donné les résultats suivants :

	I. Pour 100.	II. Pour 100.
Ca	11,69	11,64
Az	8,22	»

alors que les formules des dérivés calciques des éthers méthylique et éthylique exigent respectivement :

	$(C^6H^4AzO^3)^2Ca$.	$(C^7H^4AzO^3)^2Ca$.
	Pour 100.	Pour 100.
Az.....	8,75	8,04
Ca.....	12,50	11,49

Nous nous trouvions donc en présence d'une double décomposition produite entre l'éthylate de sodium et l'éther composé méthylique qu'on faisait agir sur lui, et le résultat de cette double décomposition, qui n'était jamais complète, a été la production d'un mélange d'éthers composés méthylique et éthylique. M. Purdie avait déjà fait l'observation de faits analogues avec les éthers fumarique, cinnamique, acétique, etc., et, tout récemment, M. Peters (1) vient de constater la même réaction avec les éthers acétylacétique et éthylacétylacétique.

C'est la publication du travail de M. Peters qui nous a déterminés à ajouter à ses observations celles que nous avons faites nous-mêmes sur la question.

SUR QUELQUES PHOSPHATES ET QUELQUES SILICATES DE THORINE ET SUR LES COMPOSÉS CORRESPONDANTS DE LA ZIRCONE;

PAR MM. TROOST ET OUVRARD.

Dans les Mémoires publiés depuis un certain nombre d'années sur la thorine et ses composés, on a été conduit à admettre, pour cette base, la formule d'un bioxyde $Th'O^2$ ($Th' = 116,2$), au lieu de la formule d'un protoxyde ThO ($Th' = 58$), proposée par Berzélius.

(1) *Deutsche chem. Gesells.*, t. XX, p. 1555 et 3318; 1887.

L'isomorphisme signalé par MM. Nordenskiöld et Chydenius (1) entre la thorine et la zircone, l'analogie de forme que Brögger a cru reconnaître entre les cristaux microscopiques du thorium et ceux du silicium, et la détermination de la chaleur spécifique du thorium, par M. Nilson (2), ont apporté de sérieux appuis à cette interprétation, et l'on a rapproché la thorine de la zircone et de la silice. Cependant, dans quelques-uns des composés connus, la thorine semble se comporter comme un protoxyde.

Ces travaux ont été effectués pour la plupart par la voie humide; c'est par cette méthode que M. Clève (3) a fait une très remarquable étude des sels de thorium.

Nous avons entrepris de rechercher si l'emploi de la voie sèche permettrait de vérifier, d'une manière générale, l'analogie admise entre la thorine et la zircone ou la silice. Dans ce but, nous avons préparé ainsi un certain nombre de composés nouveaux.

ACTION DE L'ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE SUR LE CHLORURE DE THORIUM.

Nous décrirons d'abord le métaphosphate de thorium, qui, pour le but que nous nous proposions, nous a paru avoir un intérêt particulier, par la comparaison qu'on pouvait en faire avec le phosphate de silice SiO^2, PhO^5, que MM. Hautefeuille et Margottet ont obtenu très bien cristallisé (4). En préparant par le même procédé le métaphosphate de thorium cristallisé, nous avons recherché si la forme cristalline présenterait quelque analogie avec celle du phosphate de silice, et si sa formule serait $Th'O^2, PhO^5$, donnant comme le phosphate de silice le rapport de 5 à 2 pour le rapport de l'oxy-

(1) *Pogg. Annalen der Physik und Chemie*, t. CX, p. 642.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXX, p. 71.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXI, p. 115.
(4) *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1052.

gène de l'acide à l'oxygène de la base, ce qui justifierait le rapprochement établi entre la thorine et la silice, ou si, au contraire, la forme cristalline serait différente, et si le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base, au lieu d'être de 5 à 2, serait de 5 à 1 et, par suite, conduirait à la formule

$$ThO, PhO^5 (Th = 58,1) \quad \text{ou} \quad Th'O^2, 2PhO^5 (Th' = 116,2),$$

formules analogues à celles d'autres sels de thorium.

Métaphosphate de thorium

$$ThO, PhO^5 \quad \text{ou} \quad Th'O^2, 2PhO^5.$$

— Le métaphosphate de thorium a été préparé en faisant agir du chlorure ou du bromure (1) de thorium anhydre sur un excès d'acide métaphosphorique maintenu en fusion. Nous avons obtenu ainsi des cristaux insolubles dans l'eau

(1) *Bromure de thorium anhydre* ThBr *ou* $Th'Br^2$. — Le bromure de thorium n'avait été obtenu que sous forme d'une masse gommeuse, par évaporation d'une solution d'hydrate de thorine dans l'acide bromhydrique (Berzélius).

Nous avons obtenu ce produit à l'état anhydre et cristallisé par la méthode qui sert à préparer le chlorure.

Pour cela, nous avons préparé un mélange intime de thorine et de charbon, sur lequel nous avons fait passer au rouge un courant d'oxyde de carbone sec entraînant des vapeurs de brome.

On observe que, dès que les vapeurs de brome arrivent sur la masse portée au rouge, elles sont complètement absorbées, et que l'allonge de verre qui suit le tube de porcelaine où a lieu l'attaque reste incolore.

On continue de chauffer en faisant passer des vapeurs de brome jusqu'à ce que ce dernier ne soit plus absorbé. On laisse alors refroidir dans le courant d'oxyde de carbone.

Le bromure de thorium obtenu se présente soit sous forme d'une masse cristalline à demi fondue, soit en aiguilles fines et transparentes, enchevêtrées, formant un anneau dans le tube de porcelaine.

Si l'oxyde de carbone employé n'était pas parfaitement sec, on observait dans cette préparation la formation et l'entraînement d'une petite quantité d'oxybromure de thorium.

Le bromure de thorium est très hygrométrique et très soluble dans l'eau, qui le décompose même partiellement, en donnant naissance à des produits insolubles, pendant que la liqueur devient acide.

et, par suite, faciles à séparer de l'acide métaphosphorique.

Leur densité, prise à 16°,4, a été trouvée égale à 4,08. Ces cristaux présentent l'aspect de tables carrées. Ils sont en général très peu épais.

Examinés au microscope, ils ont, même sous une faible épaisseur, une action sensible sur la lumière polarisée parallèle.

Observés dans la lumière polarisée convergente, ils présentent une croix noire, qui se déforme sensiblement quand on fait tourner le porte-objet sur lequel repose le cristal.

Ils appartiennent au système orthorhombique, avec deux axes extrêmement rapprochés et bissectrice positive. Ils ne présentent, par suite, aucune analogie de forme avec le phosphate de silice, car celui-ci cristallise en octaèdres n'ayant pas d'action sensible sur la lumière polarisée (1).

Pour analyser ce composé, on a procédé de la façon suivante : une quantité déterminée de matière est attaquée par quatre ou cinq fois son poids de carbonate de soude pur et sec, au creuset de platine. On chauffe d'abord doucement, puis plus fort jusqu'à fusion complète du CO^2NaO et l'on maintient le mélange fondu jusqu'à ce qu'il cesse de se dégager des bulles gazeuses. On laisse refroidir, on reprend par l'eau et l'on obtient un résidu de thorine insoluble, qu'on lave et pèse, et une liqueur dans laquelle on dose l'acide phosphorique par la mixture magnésienne, après avoir décomposé le carbonate de soude en excès par l'acide chlorhydrique.

L'analyse du métaphosphate de thorium a donné les résultats suivants :

		Calculé pour	
	Trouvé.	ThO, PhO^5.	Th^2O^2, PhO^5.
Acide métaphosphorique.	52,45	51,76	34,94
Thorine.....	47,64	48,24	65,06
	100,09	100,00	100,00

(1) HAUTEFEUILLE et MARGOTTET, *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1053.

La composition du métaphosphate de thorium est donc ThO, PhO^5 ou $Th'O^2, 2PhO^5$; elle n'est pas $Th'O^2, PhO^5$.

Ce corps ne présente donc, tant au point de vue de sa composition qu'à celui de sa forme cristalline, aucune analogie avec le métaphosphate de silice SiO^2, PhO^5, et il ne peut fournir aucun argument pour rapprocher la formule de la thorine de celle d'un bioxyde plutôt que de celle d'un protoxyde; la thorine pouvait y être regardée comme jouant le rôle d'un protoxyde.

Pour savoir s'il en serait de même dans d'autres composés, nous avons préparé un certain nombre de phosphates de thorium et les composés correspondants du zirconium.

Nous décrirons d'abord les résultats que nous avons obtenus en faisant réagir sur les sels de ces métaux le métaphosphate, le pyrophosphate et l'orthophosphate de potassium.

ACTION DU MÉTAPHOSPHATE DE POTASSE.

1° *Sur la thorine.* — *Phosphate de thorium et de potassium* $KO, 8ThO, 3PhO^5$ ou $KO, 4Th'O^2, 3PhO^5$. — On fait dissoudre jusqu'à refus dans du métaphosphate de potassium en fusion de la thorine, ou du phosphate de thorium amorphe, ou du chlorure de thorium anhydre, puis on laisse refroidir très lentement. En traitant ensuite la masse par l'eau acidulée, on dissout du métaphosphate de potasse et un phosphate double de thorium et de potassium soluble dans l'eau; il reste une poudre cristalline insoluble.

Il est nécessaire d'ajouter au métaphosphate de potasse en fusion la thorine ou le sel de thorium tant qu'il s'en peut dissoudre, sans quoi toute cette base passerait à l'état de phosphate double de thorium et de potassium soluble, que nous décrirons ultérieurement.

La poudre cristalline, examinée au microscope, est composée de prismes ayant une action énergique sur la lumière

polarisée. Ils sont symétriques, à extinction longitudinale, à deux axes. Ils appartiennent au système orthorhombique.

Leur densité, déterminée à la température de 12°, est 5,75.

Ils sont insolubles dans les acides azotique et chlorhydrique, ainsi que dans l'eau régale.

L'analyse a été conduite de la façon suivante : la matière a été attaquée par cinq fois son poids de carbonate de soude fondu. On a repris par l'eau le culot refroidi, et dosé la thorine insoluble après lavages. L'acide phosphorique a été dosé par la mixture magnésienne. La liqueur filtrée évaporée à sec, le résidu calciné pour chasser les sels ammoniacaux, on a dosé la potasse au moyen du chlorure de platine et du formiate de soude, par le procédé Corenwinder et Contamine.

L'analyse a montré qu'on avait affaire à un phosphate double de thorium et de potassium; elle a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Acide phosphorique .	27,09	26,82
Thorine.....	67,70	67,30
Potasse.....	5,48	5,88
	100,27	100,00

Cette composition est celle d'un phosphate double ayant pour formule

$$KO, 8ThO, 3PhO^5 (Th = 58,1)$$

ou

$$KO, 4Th'O^2, 3PhO^5 (Th' = 116,2).$$

2° *Sur la zircone. — Phosphate de zirconium et de potassium* $KO, 4ZrO^2, 3PhO^5$. — On dissout de la zircone ou du phosphate de zirconium amorphe, ou du chlorure de zirconium anhydre, dans le métaphosphate de potasse en fusion, jusqu'à ce qu'une nouvelle quantité de matière ajoutée ne s'y dissolve plus. La solubilité de la zircone dans le

métaphosphate est beaucoup moins grande que celle de la thorine. Après refroidissement lent, on reprend la masse par l'eau acidulée, qui dissout l'excès de métaphosphate et un phosphate double de potassium et de zirconium soluble. Il reste une poudre cristalline, d'apparence rhomboédrique, ayant une action énergique sur la lumière polarisée. Ce sont des cristaux à un axe qui paraissent appartenir au système hexagonal.

Leur densité, prise à la température de 12°, est 3,18.

Ils sont inattaquables par les acides isolés et par l'eau régale.

Le phosphate double de zirconium et de potassium fondu dans du carbonate de soude en excès est décomposé et donne du phosphate de soude et du zirconate de soude, soluble dans l'eau quand il a été préparé à température suffisamment basse et insoluble quand la température a été élevée. En reprenant par l'eau, on peut avoir une partie de la zircone en dissolution, mais on la précipite par l'ammoniaque, après avoir acidulé la liqueur par l'acide chlorhydrique. Le zirconate, insoluble dans l'eau, est également dissous dans l'eau acidulée, d'où l'ammoniaque précipite la zircone à l'état de pureté. Le dosage de l'acide phosphorique et celui de la potasse s'exécutent comme il a été dit pour le phosphate double de thorine et de potasse.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Acide phosphorique..	42,06	42,28
Zircone.....	48,79	48,42
Potasse.....	9,17	9,30
	100,02	100,00

Cette composition est celle d'un phosphate double $KO, 4ZrO^2, 3PhO^5$. Ce composé a donc une formule analogue à celle du composé correspondant de la thorine, considérée comme un bioxyde.

ACTION DU PYROPHOSPHATE DE POTASSE.

1° *Sur la thorine. — Phosphate de thorium et de potassium* KO, 2ThO, PhO^5 *ou* KO, $Th'O^2$, PhO^5. — En faisant dissoudre jusqu'à refus, dans du pyrophosphate de potasse en fusion, soit de la thorine, soit du phosphate de thorium amorphe, ou du chlorure de thorium anhydre, on obtient, après refroidissement très lent, une masse qui, traitée par l'eau, lui cède du pyrophosphate de potasse et un phosphate double de thorium et de potassium, soluble dans l'eau; il reste une poudre cristalline insoluble. Il est ici, comme dans le cas du métaphosphate, nécessaire d'ajouter au pyrophosphate fondu la thorine ou le sel de thorium tant qu'il s'en peut dissoudre, sans quoi cette base passerait à l'état de phosphate double soluble. La poudre cristalline, examinée au microscope, est formée d'octaèdres qui agissent sur la lumière polarisée, et présentent les caractères des cristaux à deux axes.

Leur densité, prise à 7°, a été trouvée égale à 4,688.

Ils sont solubles dans l'acide azotique.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Acide phosphorique..	28,13	28,17
Thorine.....	53,07	53,19
Potasse.....	19,00	18,64
	100,20	100,00

Cette composition est celle d'un phosphate double ayant pour formule

$$KO, 2ThO, PhO^5 (Th = 58,1)$$

ou

$$KO, Th'O^2, PhO^5 (Th' = 116,2).$$

On peut obtenir des cristaux plus gros, mais striés sur leurs faces, et présentant d'ailleurs la même forme et la

même composition (¹), en ajoutant au pyrophosphate de potasse du chlorure de potassium, qui donne de la fusibilité à la matière et lui permet, par suite, de rester plus longtemps fluide pendant le refroidissement très lent.

2° *Sur la zircone. — Phosphate de zirconium et de potassium* KO, ZrO^2, PhO^5. — De même on dissout de la zircone, ou du phosphate de zircone amorphe, ou du chlorure de zirconium anhydre, dans du pyrophosphate de potasse en fusion, jusqu'à ce qu'une nouvelle quantité de matière ajoutée ne se dissolve plus. Après refroidissement lent, on reprend la masse par l'eau qui dissout l'excès de pyrophosphate et un phosphate double de zirconium et de potassium soluble. Il reste une poudre cristalline, formée de lamelles hexagonales incolores qui, dans la lumière polarisée convergente, présentent une croix noire entourée d'anneaux colorés. Ces cristaux sont à axe négatif. Ils sont insolubles dans les acides azotique et chlorhydrique, ainsi que dans l'eau régale ; ils se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré et chaud.

Leur densité, prise à 7°, a été trouvée égale à 3,076.

L'analyse a montré qu'ils sont formés par un phosphate double de zirconium et de potassium ; elle a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Acide phosphorique...	39,69	39,66
Zircone.....	33,93	34,08
Potasse.....	26,30	26,26
	99,92	100,00

Cette composition est celle d'un phosphate double ayant pour formule KO, ZrO^2, PhO^5. Cette formule est

(¹) La composition du phosphate double obtenu par l'action du pyrophosphate de potasse est analogue à celle de plusieurs phosphates doubles de protoxydes, obtenus par M. H. Grandeau en traitant les phosphates amorphes correspondants par le sulfate de potasse, à la température du rouge.

semblable à celle du composé correspondant de la thorine considérée comme un bioxyde.

Quand, dans le mélange du pyrophosphate et du composé de zirconium en fusion, on ajoute du chlorure de potassium, qui donne de la fusibilité et permet de ralentir la solidification, on obtient des lamelles hexagonales plus larges et plus épaisses, présentant exactement la même composition. Dans ces conditions, il se forme en même temps un autre phosphate double insoluble en petits cristaux tétraédriques, dont on débarrasse facilement les lamelles hexagonales du composé précédent (1).

ACTION DE L'ORTHOPHOSPHATE DE POTASSE.

1° *Sur la thorine.* — *Phosphate de thorium et de potassium* $3KO, 3ThO, 2PhO^5$ *ou* $6KO, 3Th'O^2, 4PhO^5$. — Le phosphate tripotassique maintenu en fusion dissout l'oxyde de thorium, son phosphate ou son chlorure anhydre. La masse, refroidie et traitée par l'eau, laisse des cristaux maclés, formés de lamelles hexagonales, qui, dans la lumière convergente, présentent les caractères des cristaux à un axe négatif, ou à deux axes extrêmement rapprochés.

Leur densité, déterminée à la température de 12°, a été trouvée égale à 3,95. Ils sont solubles dans les acides.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Acide phosphorique...	28,97	29,26
Thorine.....	41,08	41,49
Potasse.....	29,01	29,25
	99,06	100,00

(1) Il est, au contraire, extrêmement difficile de débarrasser ces cristaux tétraédriques des débris de lamelles hexagonales, de sorte qu'on n'a pas pu en déterminer la composition.

Cette composition est celle d'un phosphate double ayant pour formule

$$3\,KO, 3\,ThO, 2\,PhO^5 (Th = 58,1)$$

ou

$$6\,KO, 3\,Th'O^2, 4\,PhO^5 (Th' = 116,2).$$

Thorine cristallisée. — Si l'on pousse plus loin la calcination du mélange fondu, en chauffant par exemple de manière à volatiliser l'acide phosphorique et la potasse, on obtient des cristaux très nets de thorine cristallisée. Ils n'ont aucune action sur la lumière polarisée ; ce sont des cubo-octaèdres du système régulier, mêlés de dodécaèdres rhomboïdaux. Ces cristaux ont pour densité 9,876 à 15°. On obtient les mêmes cristaux, mais moins facilement, avec les autres phosphates.

2° *Sur la zircone.* — *Phosphate de zirconium et de potassium* KO, ZrO^2, PhO^5. — Le phosphate tripotassique maintenu en fusion dissout la zircone, le phosphate de zircone amorphe et le chlorure de zirconium anhydre ; mais la masse, refroidie et traitée par l'eau, ne donne que des cristaux altérés et une matière amorphe, probablement par suite de la formation de zirconate de potasse décomposable par l'eau.

On obtient de meilleurs résultats en ajoutant au mélange en fusion du chlorure de potassium, qui rend la masse plus fusible et permet un refroidissement plus lent. On obtient alors des lamelles hexagonales de même composition que celles que l'on a obtenues par l'action du pyrophosphate de potasse sur les mêmes composés de la zircone.

Zircone cristallisée. — En chauffant à une température élevée, longtemps maintenue, on volatilise l'acide phosphorique et la potasse, et l'on obtient des cristaux qui ont une action sur la lumière polarisée. Ce sont des prismes du système quadratique, terminés, comme l'ont

déjà signalé divers observateurs, par des pointements octaédriques.

Leur densité, à 17°, est 5,726.

En résumé, le métaphosphate et le pyrophosphate de potasse donnent avec la thorine et avec la zircone des phosphates doubles qui ont des compositions analogues, mais qui ne sont pas isomorphes. L'orthophosphate de potasse donne des phosphates doubles qui ont des compositions différentes.

Il n'y a d'ailleurs pas isomorphisme entre la thorine et la zircone obtenues par calcination des phosphates doubles à température très élevée.

Après avoir examiné l'action du métaphosphate, du pyrophosphate et de l'orthophosphate de potasse sur la thorine, la zircone et leurs sels, nous avons fait agir dans des conditions analogues le métaphosphate, le pyrophosphate et l'orthophosphate de soude.

ACTION DU MÉTAPHOSPHATE DE SOUDE.

1° *Sur la thorine.* — *Phosphate de thorium et de sodium* $NaO, 8ThO, 3PhO^5$ *ou* $NaO, 4Th'O^2, 3PhO^5$. — Le métaphosphate de soude en fusion dissout facilement au rouge la thorine, ou le phosphate de thorine amorphe, ou le chlorure de thorium anhydre. Si l'on s'arrête avant d'avoir saturé le métaphosphate, la masse refroidie se dissout complètement dans l'eau. Mais si l'on a ajouté la thorine ou le phosphate jusqu'à ce qu'il ne s'en dissolve plus, on obtient, après refroidissement très lent et lavage, des prismes allongés agissant énergiquement sur la lumière polarisée. Ces cristaux appartiennent au système triclinique. L'angle d'extinction est de 44° environ. La face d'aplatissement est parallèle au plan des axes optiques. Ces cristaux sont insolubles dans l'acide azotique, dans l'acide chlorhydrique et dans l'eau régale.

Leur densité, déterminée à la température de 16°, est 5,62.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Acide phosphorique....	27,12	27,22
Thorine.....	68,84	68,75
Soude (par différence)..	4,04	4,03

Cette composition correspond à un phosphate double de thorium et de sodium

$$NaO, 8ThO, 3PhO^5 (Th = 58,1)$$

ou

$$NaO, 4Th'O^2, 3PhO^5 (Th' = 116,2),$$

ayant même formule que le composé correspondant donné par le métaphosphate de potasse (1).

2° *Sur la zircone. — Phosphate de zirconium et de sodium* $NaO, 4ZrO^2, 3PhO^5$. — Le métaphosphate de soude en fusion dissout la zircone et le phosphate de zircone amorphe ou le chlorure de zirconium anhydre, mais moins rapidement et en moins grande quantité que la thorine ou le phosphate de thorine.

La masse, refroidie et traitée par l'eau, laisse comme résidu une poudre cristalline très faiblement biréfringente. Ce sont des cristaux à un axe, petits rhomboèdres à extinction suivant les diagonales. Ils sont insolubles dans les acides et dans l'eau régale.

Leur densité, déterminée à 12°, est égale à 3,10.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Acide phosphorique....	43,55	43,66
Zircone.....	50,20	50,02
Soude (par différence)..	6,25	6,32

(1) Ce sel a déjà été obtenu par M. Wallroth dans l'action du sel de phosphore sur la thorine.

Cette composition correspond à un phosphate double de zirconium et de sodium ayant la formule

$$NaO, 4ZrO^2, 3PhO^5,$$

semblable à celle donnée par le métaphosphate de potasse (¹).

ACTION DU PYROPHOSPHATE DE SOUDE.

1° *Sur la thorine. — Phosphate de thorium et de sodium*, $5NaO, 4ThO, 3PhO^5$ *ou* $5NaO, 2Th'O^2, 3PhO^5$. — Nous avons fait dissoudre jusqu'à refus dans du pyrophosphate de soude en fusion de la thorine ou du phosphate de thorium amorphe, ou du chlorure de thorium anhydre. La matière, maintenue quelque temps en fusion, a été soumise à un refroidissement très lent. En épuisant ensuite par l'eau, on dissout du pyrophosphate de soude, du phosphate double de thorium et de sodium soluble dans l'eau, et il reste une poudre cristalline insoluble qui, examinée au microscope, se présente sous forme de feuilles de fougère ou de rosaces hexagonales très minces et très fragiles.

Nous avons obtenu des cristaux plus épais et plus nets en ajoutant à la matière en fusion une petite quantité de chlorure de sodium, qui donne de la fluidité à la masse et lui permet, par suite, de rester plus longtemps liquide pendant le refroidissement. La poudre insoluble est alors composée de rosaces hexagonales assez épaisses et de fragments de prismes hexagonaux ayant une action énergique sur la lumière polarisée. Ces cristaux sont solubles dans l'acide azotique.

Leur densité, déterminée à la température de 7°, est 3,843.

(¹) Ce produit avait déjà été obtenu par Knop dans l'action du sel de phosphore sur la zircone.

L'analyse a montré qu'ils sont formés par un phosphate double de thorium et de sodium; elle a fourni les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Acide phosphorique.....	34,17	33,65
Thorine.....	41,58	41,71
Soude (par différence)...	24,25	24,64

Cette composition correspond à un phosphate double de thorium et de sodium ayant pour formule

$$5NaO, 4ThO, 3PhO^5 (Th = 58,1) \quad \text{ou} \quad 5NaO, 2Th'O^2, 3PhO^5.$$

Si, au mélange de pyrophosphate de soude et de sel de thorium en fusion, on ajoute un excès de chlorure de sodium, on voit se précipiter au fond du creuset de platine une poudre cristalline, insoluble dans le mélange. Après refroidissement et lavage, on reconnaît que ce précipité est formé de cristaux cubiques de thorine, semblables à ceux que nous avions obtenus avec l'orthophosphate de potasse.

Phosphate de thorium et de sodium $NaO, 2ThO, PhO^5$ *ou* $NaO, Th'O^2, PhO^5$. — Enfin le chlorure de thorium anhydre, bien exempt d'oxyde, dissous dans le pyrophosphate de soude en fusion, donne des cristaux biréfringents à deux axes très écartés; angle d'extinction 10°. La face d'aplatissement est perpendiculaire à un axe d'élasticité. Ces cristaux sont très probablement tricliniques.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Acide phosphorique.....	30,18	30,06
Thorine.....	56,70	56,78
Soude (par différence)...	13,12	13,16

Cette composition correspond à la formule

$$NaO, 2ThO, PhO^5 \quad \text{ou} \quad NaO, Th'O^2, PhO^5.$$

Cette formule est semblable à celle du composé correspondant obtenu avec le pyrophosphate de potasse.

2° *Sur la zircone. — Phosphate de zirconium et de sodium* $6NaO, 3ZrO^2, 4PhO^5$. — En dissolvant dans le pyrophosphate de soude en fusion de la zircone ou du phosphate de zircone amorphe, on obtient une matière pâteuse qui se solidifie rapidement par abaissement de température et donne, après lavage, une poudre cristalline dont les cristaux sont très petits et difficiles à déterminer.

On arrive à de meilleurs résultats en dissolvant dans le pyrophosphate de soude en fusion du chlorure de zirconium anhydre et ajoutant au mélange fondu un peu de chlorure de sodium, qui lui donne de la fluidité et permet une solidification plus lente pendant le refroidissement. On obtient alors des lamelles hexagonales ayant une très faible action sur la lumière polarisée. Ce sont des cristaux à deux axes très rapprochés.

Ces cristaux sont solubles dans les acides. Leur densité, déterminée à 14°, est 2,88.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Acide phosphorique.....	43,27	43,51
Zircone.....	27,54	27,99
Soude (par différence)...	29,19	28,50

Cette composition correspond à un phosphate double de zirconium et de sodium ayant pour formule

$$6NaO, 3ZrO^2, 4PhO^5.$$

Phosphate de zirconium et de sodium

$$4NaO, ZrO^2, 2PhO^5.$$

— En ajoutant au mélange une plus grande quantité de chlorure de sodium, on obtient non plus des lamelles hexagonales, mais des prismes agissant énergiquement sur la lumière polarisée, à extinction longitudinale. Ce sont des cristaux à deux axes très écartés et bissectrice négative. Ils sont solubles dans les acides. Leur densité, déterminée à 14°, est 2,43.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Acide phosphorique.....	43,55	43,46
Zircone.....	18,72	18,64
Soude (par différence)...	37,73	37,90

Cette composition correspond à un phosphate double de zirconium et de sodium ayant pour formule

$$4\,NaO, ZrO^2, 2\,PhO^5.$$

ACTION DE L'ORTHOPHOSPHATE DE SOUDE.

L'orthophosphate de soude, difficilement fusible, ne nous a donné de composés nettement cristallisés ni avec la thorine ni avec la zircone, lorsque nous l'avons fait agir seul. Lorsque nous en avons augmenté la fusibilité par l'addition de chlorure de sodium, il nous a fourni des résultats analogues à ceux que donne le pyrophosphate.

En résumé, le métaphosphate de soude donne avec la thorine et la zircone des phosphates doubles qui ont des compositions analogues, rappelant celles que nous avait données l'action du métaphosphate de potasse dans les mêmes conditions.

Les métaphosphates doubles de thorium et de sodium ainsi obtenus ne sont pas isomorphes des phosphates doubles de zirconium et de sodium.

Le pyrophosphate de soude donne avec la thorine des phosphates doubles qui n'ont ni la même forme cristalline ni la même composition que ceux que l'on obtient avec la zircone.

On ne peut donc tirer de l'étude de ces phosphates doubles, que ces bases forment avec la soude et l'acide phosphorique, aucun argument qui autorise à rapprocher, comme on a cru pouvoir le faire, la zircone de la thorine, pour justifier la formule d'un bioxyde donnée à cette dernière

SILICATES DE THORINE.

L'étude des combinaisons de la thorine avec la silice va nous montrer un composé dans lequel cette base paraît s'éloigner encore davantage de la zircone. Nous avons préparé les silicates de thorine en chauffant un mélange de silice et de thorine avec du chlorure de calcium, employé comme fondant. En variant les conditions de température, nous avons pu obtenir deux silicates de composition et de forme cristalline complètement différentes.

1° *Silicate de thorine* $2ThO, SiO^2$ *ou* $Th'O^2, SiO^2$. — En opérant à une température très élevée, voisine du rouge blanc, nous avons eu une masse cristalline qui, après refroidissement lent, a été traitée par l'eau bouillante pour enlever l'excès de chlorure de calcium. Les acides étendus ont ensuite dissous les cristaux de wollastonite qui s'étaient formés et qui se distinguaient facilement du reste de la masse.

Le résidu était composé de petits cristaux prismatiques, insolubles dans les acides, mais attaquables par le bisulfate de potasse.

Ces cristaux sont à extinction longitudinale; ils appartiennent au système orthorhombique.

Leur densité, déterminée à 16°, est 6,82.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Silice.....	18,01	18,43
Thorine.....	81,80	81,57
	99,81	100,00

Cette composition correspond à la formule

$2ThO, SiO^2 (Th = 58,1)$ ou $Th'O^2, SiO^2 (Th' = 116,2)$.

Il n'y a pas isomorphisme entre ce silicate de thorine et le zircon ZrO^2, SiO^2, mais la thorine peut y être regardée comme jouant le rôle d'un bioxyde.

2° *Silicate de thorine* ThO, SiO^2 *ou* $Th'O^2, 2SiO^2$. — Si le premier silicate que nous venons de décrire peut fournir un argument pour donner à la thorine la formule d'un bioxyde, il n'en est plus de même du composé suivant.

En opérant, non plus au rouge blanc, mais vers 1100°, on obtient un culot qui, refroidi lentement, est traité, comme dans le cas précédent, d'abord par l'eau bouillante, puis par les acides étendus. Il reste un mélange de cristaux transparents et de grains opaques. Ces cristaux sont inattaquables par les acides concentrés et par le bisulfate de potasse. Ce dernier réactif attaque lentement les grains opaques, qui deviennent plus faciles à éliminer par lévigation.

Un triage à la loupe est nécessaire pour isoler complètement les cristaux que l'on veut soumettre à l'analyse.

Ces cristaux agissent énergiquement sur la lumière polarisée; ils appartiennent au système triclinique; l'angle d'extinction est d'environ 31°.

Leur densité, prise à 25°, est 5,56.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Silice.....	29,61	31,00
Thorine.....	68,68	69,00
	98,29	100,00

Cette composition répond à un silicate de thorine ayant pour formule

$ThO, SiO^2 (Th = 58,1)$ ou $Th'O^2, 2SiO^2 (Th' = 116,2)$.

Le rapport de l'oxygène de la base à l'oxygène de l'acide est de 2 à 1, au lieu d'être de 2 à 2 comme dans le silicate de zircone.

La composition et la forme cristalline de ce silicate de thorine tendent à éloigner cette base de la zircone, comme la composition et la forme cristalline du métaphosphate de thorine l'éloignent de la silice dont on l'avait également rapproché.

ÉTUDE DE L'AMALGAME D'ALUMINIUM; SON EMPLOI EN THERMOCHIMIE;

PAR MM. J.-B. BAILLE ET C. FÉRY.

L'aluminium se dissout dans le mercure dans des conditions particulières, et l'amalgame formé jouit de propriétés intéressantes.

Ce composé a été étudié pour la première fois par l'un de nous, en 1875, en mesurant la dilatation de l'aluminium par le thermomètre à poids : les gouttelettes de mercure sortant de l'appareil s'échauffaient sensiblement et se couvraient d'une longue houppette d'alumine.

Préparation.

Si l'on recommence l'expérience avec des lames très minces d'aluminium, on reconnaît qu'à la sortie de l'appareil ces lames s'oxydent rapidement en s'échauffant et que, de son côté, le mercure, devenu visqueux et adhérent au verre, reprend brusquement sa mobilité ordinaire en se couvrant d'une couche épaisse d'alumine. Cependant le mercure met un temps très long, souvent plus de vingt-quatre heures, à se débarrasser complètement de l'aluminium qu'il a dissous, à moins qu'il ne soit chauffé et agité à l'air; et, dans ce cas, l'alumine prend une teinte rougeâtre due à de petites quantités d'oxyde de mercure.

En construisant des tubes de verre épais renfermant des poids déterminés de mercure et d'aluminium, sous l'acide carbonique, et en chauffant ces tubes dans un bain de sable, nous avons vérifié les faits suivants :

1° La dissolution de l'aluminium se produit d'autant mieux que la température est plus élevée : à 100°, elle se produit à peine; à l'ébullition du mercure, la combinaison des deux métaux est très active.

2° La vapeur de mercure n'attaque pas l'aluminium, c'est le mercure liquide et bouillant qui produit l'amalgamation.

Ce fait a été établi par de nombreuses expériences, en particulier, en séparant le tube en deux parties par un étranglement, comme l'indique la *fig.* 1.

Fig. 1.

3° En chauffant des tubes aussi identiques que possible dans un bain de zinc fondant et en cherchant la perte de poids des lames, d'après la durée de l'échauffement, nous avons constaté que la dissolution augmentait d'abord avec le temps, mais qu'elle arrivait à un maximum après deux heures environ.

4° En laissant des volumes différents d'acide carbonique dans les tubes fermés, on a pu faire varier la pression par la somme des dilatations du gaz et du liquide.

Ces variations de pression ne paraissent pas avoir d'influence sur la réaction, bien qu'elles fussent très étendues (il s'est produit plusieurs explosions dues à l'état sphéroïdal du mercure).

5° En prenant des tubes en U renversés, dont chaque branche contient des volumes de mercure différents et des poids égaux d'aluminium, nous avons constaté par la pesée que le poids d'aluminium dissous était proportionnel au volume du dissolvant et indépendant des surfaces en contact.

Propriétés.

Dans le cours de ces expériences, on s'aperçoit que, par le refroidissement, l'amalgame dissous dans un excès de mercure se solidifie en pâte formée de cristaux surnageant l'amalgame liquide, exactement comme une solution saturée laisse, par le refroidissement, déposer un excès de cristaux.

Cette pâte, recueillie et chauffée dans un courant de gaz inerte entraînant le mercure, laisse des cristaux d'aluminium apparaissant au microscope sous forme d'arborescences. L'expérience peut être conduite avec soin, de façon à donner la composition de l'amalgame.

Voici les résultats d'une de ces expériences quantitatives :

	gr
Poids du tube vide plein d'hydrogène sec.....	17,871
» plein d'amalgame solide et d'hydrogène.....	21,052
Poids du tube après le départ du mercure.....	18,150

D'où il résulte :

	gr
Poids du mercure entrant dans la combinaison.	2,902
» de l'aluminium entrant dans la combinaison.....	0,279

Ces poids, rapportés aux équivalents respectifs, sont entre eux comme 3 et 2, ce qui donne la formule Al^2Hg^3.

L'amalgame d'aluminium décompose l'eau à la température ordinaire, comme les amalgames alcalins, et se couvre de bulles d'hydrogène. L'action est plus vive encore en prenant une lame d'aluminium amalgamée sortant du thermomètre à poids; l'eau se remplit de flocons d'alumine; elle peut même se prendre en gelée grisâtre que les bulles d'hydrogène traversent difficilement. Ce corps est donc un réducteur énergique.

Les acides attaquent également cet amalgame; et, en

particulier, l'acide azotique, qui n'attaque pas le métal pur, dissout complètement l'aluminium amalgamé; car le mercure, en présence de l'acide, se porte, comme on le sait, sur la couche inférieure, à mesure que la couche superficielle s'est dissoute.

En outre, les lames métalliques amalgamées une première fois ne peuvent plus être attaquées de nouveau par le mercure; car la couche d'alumine produite adhère fortement au métal et le protège. Il faut décaper dans un acide la lame ayant déjà servi, après avoir toutefois fait disparaître le mercure restant par la chaleur.

Mais on peut obtenir la dissolution complète d'une lame dans un lent courant de mercure entraînant l'amalgame au fur et à mesure qu'il se forme.

La potasse attaque très rapidement l'amalgame d'aluminium avec dégagement d'hydrogène; l'aluminate formé peut être décomposé par l'acide chlorhydrique, qui donne finalement des chlorures de potassium et d'aluminium.

Lorsqu'on mélange un amalgame d'antimoine avec un amalgame d'aluminium, l'antimoine vient d'abord très rapidement former de petits cristaux brillants à la surface du mélange; plus tard, l'aluminium s'oxydera à son tour, de sorte que le mercure reste à peu près débarrassé de ces métaux étrangers.

Le même effet se produit dans un mélange des amalgames de plomb et d'aluminium : l'aluminium surnage sous forme d'arborescences produisant les couleurs des lames minces et donne de l'alumine neigeuse dans l'air humide. Ici, l'aluminium est chassé du mélange, et le plomb reste dans le mercure.

Il est intéressant de rapprocher ces faits de celui qui se produit quand, dans un alliage fondu d'aluminium (étain, cuivre, etc.), on ajoute du plomb : l'aluminium est chassé de l'alliage.

Mesures calorimétriques.

La lame d'aluminium amalgamé, préparée comme il a été dit, convient parfaitement à la détermination de la chaleur d'oxydation de l'aluminium. L'amalgame liquide présente une masse trop grande et peu sensible à la pesée; l'amalgame solide est assez difficile à obtenir isolé et pur. La lame amalgamée et tenue sous le mercure peut être rapidement transvasée dans le tube calorimétrique : l'oxydation qui a pu commencer s'arrête bientôt dans l'espace clos, pendant qu'on fait les pesées initiales et qu'on atteint l'équilibre de température.

Le tube calorimétrique est un tube en U, ABC, mastiqué avec un tube de cuivre CD très long et très fin, destiné à

Fig. 2.

retenir toute la chaleur entraînée par l'air qui vient d'oxyder la lame amalgamée.

Pour que l'oxydation ait lieu assez rapidement, en produisant une quantité de chaleur mesurable, il faut faire passer avec un aspirateur un courant d'air humide assez lent. L'oxydation est à peine sensible par l'air sec ou même par l'ozone.

Nous avons déterminé d'abord le nombre d'équivalents d'eau fixés, en chauffant au rouge l'alumine produite, placée dans un tube de verre vert bien desséché et dans lequel on faisait passer un courant d'air sec; la perte de poids indique la quantité d'eau perdue pour donner de l'alumine anhydre.

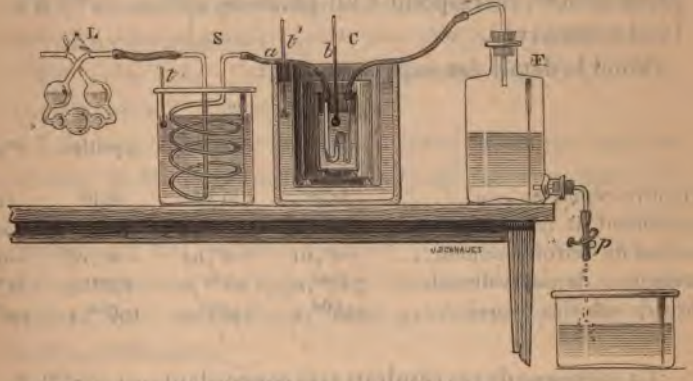
	gr
Poids du tube vide et sec.....	46,493
» plein d'alumine hydratée...	47,909
» » anhydre....	47,496

Ce qui donne $0^{gr},413$ d'eau pour $1^{gr},003$ d'alumine anhydre, et ces poids rapportés aux équivalents donnent la formule $Al^2O^3, 2HO$.

Cette expérience, répétée plusieurs fois, a toujours donné des résultats concordants.

L'appareil employé pour la mesure calorimétrique est le suivant :

Fig. 3.



F, aspirateur dont l'écoulement est réglé par la pince *p*.

L, tube de Liebig plein d'eau et saturant l'air d'humidité.

S, serpentin de plomb donnant à l'air entrant la température du calorimètre.

a, tube de caoutchouc très court servant de raccord.

C, calorimètre de M. Berthelot, contenant le tube à lame amalgamée et prolongé par le tube fin de cuivre.

Les deux parties S et C de l'appareil sont toujours très près l'une de l'autre, protégées par des écrans, et l'égalité de température obtenue à la longue est contrôlée par les thermomètres *t* et *b*.

Le calorimètre, le tube, le thermomètre, etc., étaient réduits en eau, d'après leurs poids, au moyen des formules ordinaires.

L'expérience se conduit très simplement : le tube calorimétrique étant séparé de l'appareil, on observe de loin,

pendant cinq ou dix minutes, la marche du thermomètre ; puis on réunit rapidement le tube aux autres appareils en enlevant les bouchons, et l'on fait passer le courant d'air; la marche du thermomètre est suivie de cinq en cinq minutes.

Quand l'accroissement de température, d'abord assez rapide, devient trop faible, à cause des pertes dues au rayonnement, on arrête le courant d'air. Le thermomètre atteint alors son maximum; puis on continue à suivre sa marche pendant cinq ou dix minutes et l'on fait les pesées.

D'après la formule Al^2O^3, 2HO, une augmentation de poids de 42^{gr} correspond à un poids de $27^{gr},50$ ($2^{éq}$) d'aluminium oxydé.

Voici le détail des expériences :

	17 juillet (matin)	17 juillet (soir)	19 juillet.	1er août.
Calorimètre réduit en eau.....	514^{gr}	513^{gr}	463^{gr}	410^{gr}
Accroissement de température....	$0°,66$	$0°,24$	$0°,65$	$0°,35$
Correction du refroidissement....	$+0°,01$	$-0°,01$	$+0°,03$	$+0°,01$
Augmentation de poids du tube..	$73^{mgr},0$	$25^{mgr},0$	$67^{mgr},4$	$31^{mgr},5$
Nombre de calories trouvé.....	$198^{Cal},1$	$198^{Cal},2$	$196^{Cal},1$	$196^{Cal},8$

La moyenne de ces résultats très concordants est $197^{Cal},3$, représentant la chaleur de formation de l'alumine hydratée ($2^{éq}$ d'eau).

Ce nombre est la somme de deux quantités de chaleur bien distinctes : 1° chaleur due à l'oxydation de l'aluminium; 2° hydratation de l'alumine formée.

Nous avons cherché à séparer ces deux quantités de chaleur.

Si l'on projette dans le calorimètre un certain poids d'alumine anhydre provenant de la dessiccation indiquée plus haut, et la chaleur obtenue ainsi est $1^{Cal},36$, nombre complexe renfermant peut-être une quantité de chaleur due à l'imbibition.

En projetant de même dans le calorimètre l'alumine

neigeuse obtenue dans les expériences (Al^2O^3, 2HO), on augmente ainsi l'hydratation et l'on obtient l'alumine à $3^{éq}$ d'eau : la quantité de chaleur obtenue par la combinaison du troisième équivalent d'eau est $0^{Cal},5$. Ces mesures sont assez délicates, à cause de la faible quantité de chaleur mise en jeu; les nombres rapportés ici ont été mesurés avec le plus grand soin.

Si l'on admet que chaque équivalent d'eau, en hydratant l'alumine, produit la même quantité de chaleur (ce qui n'est pas rigoureusement vrai), on obtient $0^{Cal},45$, nombre qui concorde d'ailleurs avec la mesure directe.

Et il en résulte que la chaleur de formation de l'alumine anhydre développerait $197^{Cal},3 - 1^{Cal},0 = 196^{Cal},3$;

Et celle de l'alumine hydratée (Al^2O^3, 3HO), $197^{Cal},3 + 0^{Cal},5 = 197^{Cal},8$.

La petite différence qui existe entre ce dernier nombre et celui de M. Berthelot ($195^{Cal},8$) est peut-être due à des réactions secondaires, dont il est impossible de tenir compte, et qui varient avec les produits mis en jeu. Il était intéressant de rapprocher ces deux nombres, relativement très concordants, bien qu'obtenus par des méthodes différentes.

D'autre part, nos mesures ne sont exactes qu'à 1 pour 100 près, comme on le voit par les nombres extrêmes du Tableau précédent; cette approximation ne peut guère être dépassée, croyons-nous, avec les appareils et méthodes employés actuellement.

Ces considérations expliquent le désaccord signalé.

Les thermomètres qui nous ont servi dans ces expériences étaient divisés en $\frac{1}{50}$ de degré et soigneusement étudiés; ils avaient été construits par Baudin.

Correction du refroidissement.

La correction du refroidissement est très importante; car dans le produit qui forme la quantité de chaleur cher-

chée, un des facteurs, le poids de l'eau du calorimètre, est assez grand (500^{gr} environ) et les petites variations de poids ne sont pas à craindre; mais l'autre facteur, l'accroissement de la température, est très faible (quelques dixièmes de degré à peine) et les petites erreurs prennent une grande importance.

Parmi les différentes méthodes que l'on suit pour tenir compte du refroidissement, nous avons choisi celle qui nous a paru serrer de plus près le phénomène, d'autant plus que nos mesures calorimétriques duraient un temps assez long.

Il est bien difficile d'avoir un calorimètre dont la température reste rigoureusement fixe : soit à cause du rayonnement, soit à cause de l'évaporation, le vase du calorimètre n'est jamais en équilibre complet avec le milieu ambiant. Aussi, pour faire des mesures précises, il est nécessaire, après s'être mis dans les conditions de stabilité les meilleures possible, d'observer la marche du thermomètre avant, pendant et après l'expérience. On évalue en degrés et par minute la perte du thermomètre.

Nous avons considéré, avec MM. Regnault et Pfaundler (voir *Mécanique chimique* de M. Berthelot, t. I, p. 207), cette perte comme étant une variable nouvelle, ne dépendant que de la température du calorimètre. Elle était p_0 à la température t_0, et p_1 à la température t_1; pour une température intermédiaire, la perte aura augmenté sur la perte primitive d'une quantité proportionnelle : elle sera devenue, à la température intermédiaire t,

$$p_0 + (p_1 - p_0)\frac{t - t_0}{t_1 - t_0}.$$

La méthode consiste donc à suivre la marche du thermomètre et à calculer à chaque minute de l'expérience la perte correspondante en degrés.

Cette méthode est moins longue qu'elle ne paraît devoir l'être; car on peut, le plus souvent, considérer une période

de temps moins courte que la minute pour le calcul des pertes.

Elle a l'avantage de donner le refroidissement aux différentes époques de l'expérience et, par suite, de tenir compte de l'allure du réchauffement.

Voici comme exemple l'expérience du 19 juillet :

L'échauffement total, mesuré au thermomètre, a été de $0°,65$: c'est la valeur $t_1 - t_0$.

On a mesuré

Avant l'expérience.		Après l'expérience.	
t_0.....	$17°,43$	t_1.....	$18°,08$
p_0.....	$0°,001$	p_1.....	$0°,002$

En observant le thermomètre de cinq en cinq minutes pendant l'expérience, on a trouvé :

Valeurs successives de t.	Perte par 5 minutes.
17,45	0,0051
17,65	0,0067
17,89	0,0085
18,03	0,0096
Perte totale.	0,029

Donc l'échauffement du calorimètre a été

$$0°,65 + 0°,03 = 0°,68,$$

nombre adopté.

Correction due à la chaleur de décomposition de l'amalgame d'aluminium.

Nous avons cherché si la chaleur produite par la décomposition de l'amalgame d'aluminium avait une valeur appréciable. Mais cette quantité de chaleur est de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience, et il n'y a pas à en tenir compte.

Il faut remarquer d'abord que l'amalgame se produit sans qu'il y ait variation bien nette de volume. Quelles que soient les précautions prises, nous n'avons jamais con-

staté ni accroissement ni diminution de volume par la formation de ce composé.

Nous avons en outre essayé de mesurer directement la chaleur produite par la décomposition de cet amalgame, en utilisant ce fait déjà connu que le plomb chasse l'aluminium de ses alliages. Nous avons donc décomposé l'amalgame d'aluminium par l'amalgame de plomb, sous une couche d'huile de naphte. Nous n'avons trouvé aucune chaleur mesurable, bien que, le mercure étant lui-même le liquide calorimétrique, l'appareil fût sensible à moins de $0^{Cal},14$ près.

L'expérience comprend trois phases distinctes :

1° Rechercher les conditions calorimétriques d'un mélange d'amalgame d'aluminium avec du mercure pur : cette chaleur est nulle à notre appareil.

2° Rechercher si l'amalgame de plomb dégage ou absorbe de la chaleur en se mélangeant au mercure : le corps Hg^3Pb^2, pour passer à l'état de $Hg^{12}Pb^2$, absorbe $0^{Cal},06$, par équivalent de plomb.

3° Rechercher si l'amalgame de plomb absorbe une quantité de chaleur différente en décomposant l'amalgame d'aluminium.

Cette chaleur est exactement la même que précédemment. La pellicule d'aluminium chassé de la combinaison se forme presque aussitôt à la surface du mercure et au-dessous de l'huile de naphte. L'expérience donne toujours le même résultat, que la décomposition soit totale ou partielle.

Pour mélanger les deux masses mercurielles, on enferme l'amalgame de plomb dans un tube de verre mince qu'on brise en le choquant contre le fond du vase calorimétrique. L'équilibre de température est très rapidement atteint.

Ces expériences, répétées plusieurs fois, ont toujours donné les mêmes résultats.

RECHERCHES SUR QUELQUES COMBINAISONS DU RHODIUM;

PAR M. É. LEIDIÉ.

INTRODUCTION.

La plupart des recherches relatives aux combinaisons du rhodium sont antérieures aux travaux de Sainte-Claire Deville et Debray (1) sur les métaux de la mine de platine, c'est-à-dire qu'elles remontent à une époque où l'on ne connaissait, pour extraire ces métaux et les séparer les uns des autres, que des méthodes imparfaites. Aussi l'histoire chimique du rhodium renferme-t-elle un grand nombre d'erreurs et de contradictions que l'on ne peut guère attribuer qu'à l'emploi d'un métal plus ou moins impur.

Dans ces expériences, effectuées à l'aide du métal pur obtenu par le procédé de Sainte-Claire Deville et Debray, j'ai passé en revue les principales combinaisons du rhodium ; j'ai rectifié les procédés de préparation, la composition et les propriétés de quelques-unes d'entre elles, et en même temps j'en ai préparé plusieurs autres qui n'avaient pas été obtenues jusqu'à présent (2).

---

(1) SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 385, et t. LXI, p. 5.

(2) Les nombres qui représentent l'équivalent du rhodium varient suivant les différents auteurs. Voici les principales déterminations :

	Équivalent.	Poids atomique.	
Claus.....	52,20	104,40	
Berzélius...	51,86	103,71	par le chlorure double de potassium.
—	52,17	104,34	
—	52,09	104,19	par le chlorure double de sodium.
Jörgensen..	51,82	103,63	par le chloramidure.

Dans ce travail, j'ai pris pour équivalent le nombre 52; c'est celui

Ce travail, inspiré par M. Debray, a été accompli sous sa direction au laboratoire des Recherches de l'École Normale supérieure. J'adresse à ce cher maître si regretté l'expression de ma plus profonde gratitude : non seulement il a mis à ma disposition une matière rare et précieuse, mais encore, ce qui plus est, il n'a cessé jusqu'au dernier jour de me guider avec sa bienveillance habituelle, en me faisant profiter de sa longue expérience dans ces recherches si spéciales.

Je dois aussi remercier M. Joly, sous-directeur du laboratoire, d'avoir bien voulu m'aider de ses conseils dans le cours de ce travail, ainsi que M. Dufet, maître de conférences à l'École Normale, d'avoir bien voulu se charger de faire pour moi plusieurs déterminations cristallographiques.

CHAPITRE I.

SESQUICHLORURE DE RHODIUM. — CHLORURES DOUBLES. CHLORONITRATE DE RHODIUM ET D'AMMONIAQUE.

Le sesquichlorure de rhodium existe sous deux modifications : l'une, obtenue par voie sèche, est insoluble dans l'eau; l'autre, obtenue par voie humide, est soluble dans l'eau et donne naissance à un certain nombre de combinaisons doubles.

§ I. — Sesquichlorure de rhodium anhydre.

1. *Examen des procédés de préparation du sesquichlorure de rhodium anhydre antérieurement employés.*

(*a*) *Action du chlore sur le rhodium.* — Berzélius admettait que le chlore, en réagissant sur le rhodium à la température du rouge sombre, donnait naissance à un chlorure intermédiaire Rh^8Cl^{10} qu'il considérait comme

qui se rapproche le plus des nombres qui ont été obtenus par l'analyse des chlorures doubles les mieux définis.

formé par l'union du sesquichlorure Rh^2Cl^3 avec un autre Rh^2Cl^2 :

$$Rh^8Cl^{10} = 2(Rh^2Cl^3, Rh^2Cl^2).$$

Claus (1) démontra, dans un travail postérieur à celui de Berzélius, que les chlorures Rh^8Cl^{10} et Rh^2Cl^2 n'existaient pas, que le chlorure intermédiaire n'était qu'un mélange de sesquichlorure et de métal non attaqué, et que le produit final de l'action du chlore sur le rhodium était le sesquichlorure anhydre Rh^2Cl^3. Néanmoins, il remarqua que, même en employant un métal très divisé et en recommençant à plusieurs reprises l'opération après avoir pulvérisé la masse à chaque fois, on arrivait, l'action étant complète, à faire absorber au métal seulement 99,67 pour 100 de son poids de chlore au lieu de 102,41, chiffre exigé par la théorie. L'incertitude qui régnait alors sur la valeur exacte de l'équivalent du rhodium lui fit négliger de rechercher la cause de cette différence, et il admit que l'action du chlore au rouge sombre sur le rhodium donnait bien le véritable sesquichlorure Rh^2Cl^3.

J'ai repris les expériences de Claus, en opérant comme lui sur le rhodium très divisé que l'on obtient en réduisant par l'hydrogène au rouge sombre une combinaison ammoniacale, telle que le chlorure double de rhodium et d'ammoniaque ou le chloramidure de rhodium, et en continuant l'opération jusqu'à ce que le métal n'augmente plus de poids. A 440° le métal est à peine attaqué; il absorbe seulement 3 à 4 pour 100 de son poids de chlore ; au rouge naissant l'attaque commence, mais elle est difficilement complète ; au rouge sombre elle est beaucoup plus rapide, mais les produits obtenus à ces températures n'offrent pas la composition d'un sesquichlorure ; dans aucun cas je n'ai pu atteindre un chiffre aussi

(1) Claus, *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, p. 63.— *J. für pr. Chem.*, t. LXXX, p. 282 et 306. — *N. Petersb. Akad. Bull.*, t. II, p. 180.

Ce / de la théorie que celui donné par Claus. Voici les sa di bres donnés par l'analyse.
m

1° *Opération effectuée au rouge naissant.*

	1.	2.	3.	Calculé.
Rh.....	55,87	55,53	56,58	49,406
Cl (par diff.)...	44,13	44,47	43,42	50,594
Rh^2Cl^3.....	100,00	100,00	100,00	100,000

2° *Opération effectuée au rouge sombre.*

	1.	2.	3.	Calculé.
Rh.....	58,30	58,53	58,49	49,406
Cl (par diff.)..	41,70	41,47	41,51	50,594
Rh^2Cl^3.....	100,00	100,00	100,00	100,000

J'ai recommencé l'opération en employant du noir de rhodium (1), c'est-à-dire du métal qui provenait de la réduction du chlorure double de rhodium et d'ammoniaque par l'acide formique, et que j'avais préalablement chauffé dans l'hydrogène pour enlever les traces d'oxygène qu'il pouvait contenir. Sous cet état physique le métal est beaucoup plus attaquable; à 440° il absorbe jusqu'à 7 pour 100 de son poids de chlore; au rouge naissant il est vivement attaqué, et l'on voit la masse devenir incandescente successivement dans tous ses points. On peut alors refroidir; car à ce moment l'action est complètement terminée. Les nombres donnés par l'analyse des produits obtenus dans ces conditions sont plus voisins de la théorie que ceux qui proviennent des opérations précédentes, mais la teneur en chlore est encore trop faible.

	Trouvé			Calculé.
	1.	2.	3.	
Rh.....	51,35	51,86	51,78	49,406
Cl (par diff.)..	48,65	48,14	48,22	50,594
Rh^2Cl^3....	100,00	100,00	100,00	100,000

(1) H. Sainte-Claire Deville et Debray, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVIII, p. 782.

Il est donc certain que le sesquichlorure de rhodium n'est stable qu'au-dessous du rouge sombre et que par conséquent, en le préparant à cette température, on n'obtient qu'un produit partiellement dissocié.

(*b*) *Action du chlore sur le sesquisulfure de rhodium.* — Berzélius, Vauquelin, Fellenberg ont décrit un sulfure de rhodium ayant pour formule RhS. D'après Fellenberg il donnerait, lorsqu'on le chauffe dans un courant de chlore, du chlorure de soufre et un chlorure Rh^2Cl^2. Or, ainsi que je le démontrerai plus loin à propos du sesquisulfure de rhodium, le sulfure décrit par ces auteurs n'est pas un produit défini: c'est un produit de décomposition du sesquisulfure, qui, traité par le chlore, donne des corps dont aucun ne répond à une formule déterminée. C'est d'ailleurs non pas sur des analyses, car il n'opérait que sur $0^{gr},2$ de matière, mais seulement sur un calcul de diminution de poids, que Fellenberg (1) se basait pour tirer une conclusion de ses expériences. Néanmoins, comme l'action du chlore sur les sulfures constitue une méthode générale de préparation des chlorures, j'ai tenté l'expérience en faisant réagir le chlore sur le sesquisulfure Rh^2S^3 obtenu par voie sèche au moyen du procédé que j'indiquerai plus bas.

Pour éviter que le sesquichlorure ne se décompose au fur et à mesure de sa formation, j'ai opéré d'abord à 440°, température à laquelle il est parfaitement stable; mais, si longtemps que l'on prolonge l'opération, on n'arrive jamais à chasser la totalité du soufre. Voici les résultats obtenus au bout d'un nombre d'heures croissant :

---

(1) Fellenberg, *Ann. de Poggendorff*, t. L, p. 63.

	Au bout de			
	4 heures.	12 heures.	18 heures.	22 heures.
	1.	2.	3.	4.
Rh.....	48,72	48,82	49,03	49,15
Cl.....	44,53	46,85	48,02	48,05
S (par diff.).	6,75	4,33	2,95	2,80
	100,00	100,00	100,00	100,00

J'ai alors essayé en chauffant au rouge sombre. La teneur en soufre diminue, il est vrai ; mais, ainsi qu'il était facile de le prévoir, la teneur en chlore n'augmente pas proportionnellement, puisqu'à cette température le sesquichlorure n'est pas stable, et les dernières traces de soufre ne sont pas chassées complètement.

	Au bout de	
	4 heures.	8 heures.
	1.	2.
Rh.....	49,38	51,15
Cl.....	48,66	48,04
S (par différence)...	1,96	0,81
	100,00	100,00

L'analyse de ces mélanges a été faite de la façon suivante :

On chauffe la matière dans un courant d'hydrogène et l'on recueille les gaz d'abord dans un tube à boules renfermant une solution de potasse, puis dans une série de tubes en U remplis de coton de verre imprégné de potasse. Les liqueurs sont réunies, neutralisées par l'acide azotique, puis additionnées de nitrate d'argent ammoniacal ; le sulfure d'argent reste indissous ; le chlorure d'argent dissous est précipité par une addition d'acide azotique et sert à doser le chlore ; quant au métal, comme il retient toujours une petite quantité de soufre, il est bon de le griller, puis de le réduire par l'hydrogène : on a ainsi le poids du métal et le poids du chlore ; on estime le soufre par différence.

(*c*) *Action de l'acide sulfurique sur les chlorures doubles.* — D'après Claus (¹), on obtient le sesquichlorure anhydre en chauffant fortement et pendant longtemps un des chlorures doubles alcalins tels que le chlororhodate de potasse, de soude ou d'ammoniaque avec de l'acide sulfurique concentré; lorsqu'on traite par l'eau la masse refroidie, on enlève par des lavages l'alcali passé à l'état de sulfate, tandis que le rhodium reste à l'état de sesquichlorure insoluble. J'ai répété cette expérience de plusieurs façons : 1° en chauffant le mélange sans atteindre le point d'ébullition de l'acide sulfurique, et par conséquent en maintenant un grand excès de ce corps, le mélange refroidi est additionné d'une grande quantité d'eau; tout se dissout, et le liquide ne renferme plus de chlore, mais seulement du sulfate alcalin et du sulfate de rhodium dissous à la faveur d'un excès d'acide; 2° en évaporant jusqu'à siccité le mélange à 440° dans une étuve chauffée par la vapeur de soufre; le résidu est traité par l'eau qui enlève la plus grande partie du sulfate alcalin en dissolvant une petite quantité de rhodium, et laisse une poudre rougeâtre qui est constituée par du sulfate neutre de rhodium $Rh^2O^3, 3SO^3$ mélangé d'un peu d'alcali qu'il est impossible de lui enlever complètement par des lavages à l'eau. On voit donc que ce procédé ne peut donner le sesquichlorure de rhodium. L'erreur dans laquelle est tombé Claus peut être imputée soit à la croyance des chimistes de l'époque que le sulfate neutre de rhodium était très soluble dans l'eau, soit à ce que, ayant chauffé à une température trop élevée, il ait obtenu un mélange d'oxyde et de sous-sulfate insolubles dans l'eau, mélange dans lequel, par un hasard d'analyse, il aura trouvé, en ne dosant que le métal, un chiffre voisin de celui donné par le calcul.

(¹) Claus, *N. Petersb. Akad. Bull.*, t. II, p. 180.

(*d*) *Action de la chaleur sur le sesquichlorure hydraté.* — Berzélius mentionne, parmi les propriétés du sesquichlorure de rhodium hydraté, qu'il supporte une orte chaleur sans se décomposer et qu'il devient insoluble; mais il ne mentionne ni le degré de température qu'il a atteint, ni la nature du gaz dans lequel il l'a chauffé. J'ai employé, pour répéter cette expérience, le sesquichlorure hydraté préparé comme je l'indique plus loin. Je l'ai chauffé dans un courant d'azote sec à 440°, température à laquelle le sesquichlorure anhydre est parfaitement stable; j'ai obtenu dans ces conditions un dégagement d'acide chlorhydrique et un résidu constitué uniquement par du sesquioxyde de rhodium, le chlorure hydraté s'étant décomposé suivant l'équation

$$Rh^2Cl^3 + 3HO = Rh^2O^3 + 3HCl.$$

J'ai tenté alors de déshydrater complètement ce corps avant de le chauffer à 440°, puisqu'à cette température il se décompose. J'ai essayé d'abord en le chauffant à 100°, soit dans le vide, soit dans un courant d'azote; dans les deux cas, le résidu obtenu, étant traité par l'eau, cédait à ce liquide une partie soluble qui était du sesquichlorure non modifié et laissait un résidu insoluble constitué par du sesquioxyde : donc, d'une part, la décomposition, qui est totale à 440°, commence dès 100°; d'autre part, cette température de 100° n'est pas suffisante pour modifier le sesquichlorure qui a échappé à l'influence décomposante de l'eau. J'ai essayé ensuite en le maintenant dans le vide au-dessus de baryte caustique pendant un temps fort long; mais il ne cède pas la totalité de son eau et devient extrêmement hygrométrique, ce qui augmente encore la difficulté d'exclure l'eau de cette expérience.

J'ai cherché alors s'il ne serait pas possible de dédoubler, sous l'influence de la chaleur, en chlorure alcalin

soluble et en sesquichlorure de rhodium insoluble, les chlorures doubles que forme le sesquichlorure de rhodium avec les chlorures de potassium, de sodium, d'ammonium, après les avoir toutefois préalablement déshydratés. Or les chlorures doubles de potassium et de sodium ainsi déshydratés sont très stables : chauffés dans l'azote à 440°, ils ne changent pas de propriétés ; au rouge sombre, ils ne se dédoublent que partiellement, et le sesquichlorure de rhodium provenant du dédoublement se décompose lui-même en chlore et en métal. Quant au chlorure double de rhodium et d'ammoniaque, il donne des résultats plus compliqués : à 440°, une partie se décompose en chlorhydrate d'ammoniaque et sesquichlorure de rhodium anhydre, une autre partie donne naissance à du chloramidure de rhodium, probablement suivant l'équation

$$4(Rh^2Cl^3, 3AzH^3Cl) = 2Rh^2Cl^3 + Rh^4Cl^6, 10AzH^3 + 2AzH^4Cl + 10HCl.$$

L'analyse du résidu m'a donné pour les rapports du rhodium au chlore des chiffres qui ne se rapportent à aucune formule possible et, en outre, il renferme de l'azote; on sait d'ailleurs que le chloramidure de rhodium d'où provient probablement cet azote est un corps qui prend naissance dans une foule de circonstances et qu'il est très stable.

On doit donc considérer cette réaction tout au plus comme un mode de formation; car ce procédé de préparation donne des résultats trop complexes pour qu'on puisse séparer pratiquement les uns des autres les corps qui prennent simultanément naissance.

2. *Préparation et propriétés du sesquichlorure de rhodium anhydre.*

J'ai démontré plus haut que le sesquichlorure de rhodium se dissociait à partir du rouge sombre, c'est-à-dire

dès la température de 500° environ. La méthode que j'ai employée permet de l'obtenir à 440°, c'est-à-dire à une température à laquelle il est parfaitement stable : elle consiste à faire réagir à 440° le chlore sur l'alliage de rhodium et d'étain $RhSn^3$ décrit par M. Debray (1). L'application de cette méthode nécessite une série de précautions indispensables sur lesquelles je vais insister.

Préparation. — L'alliage $RhSn^3$ est placé dans une nacelle en porcelaine, que l'on introduit dans un tube de verre disposé de façon à être chauffé dans une étuve à vapeur de soufre.

On commence par chasser d'une façon absolue l'air et l'humidité de l'appareil au moyen d'un courant d'acide carbonique parfaitement desséché, et l'on a soin de terminer le tube par une pointe effilée plongeant dans l'acide sulfurique concentré, afin d'éviter la rentrée de l'air.

On remplace ensuite le courant d'acide carbonique par un courant de chlore également bien desséché, et, lorsque l'appareil est plein de chlore, on chauffe à 440° en maintenant un courant gazeux assez rapide. Dans ces conditions, l'alliage est vivement attaqué, tout l'étain distille à l'état de bichlorure et le rhodium reste à l'état de sesquichlorure fixe à cette température.

Lorsque tout le bichlorure d'étain a disparu, on laisse refroidir en maintenant un courant lent de chlore, puis on chasse le chlore par de l'acide carbonique et l'on retire alors la nacelle de l'appareil. Ces précautions sont indispensables; car, en présence de l'air ou de traces d'humidité, il se forme du sesquioxyde de rhodium ainsi que des oxychlorures et des hydrates de bichlorure d'étain qui ne sont pas volatils à 440°. Le choix de l'alliage est aussi très important : en effet, si l'on emploie un alliage renfer-

(1) DEBRAY, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 1470.

mant une proportion moindre d'étain, l'attaque est incomplète à 440°, et l'on n'obtient à cette température que des produits renfermant une quantité insuffisante de chlore et constitués, par conséquent, par un mélange de sesquichlorure et de métal non attaqué. Ainsi, dans un cas particulier, un alliage renfermant seulement $RhSn^2$ [provenant de la réduction par l'hydrogène d'un des produits de destruction de l'alliage $RhSn^3$ par l'acide chlorhydrique (1)] présentait l'aspect d'une poudre brun noirâtre et renfermait 65,08 pour 100 de rhodium et 34,22 pour 100 de chlore avec des traces d'étain. Lorsqu'on opère sur des alliages possédant une faible teneur en étain, ce n'est qu'au rouge sombre que l'attaque de l'alliage est complète et par suite la disparition de l'étain totale; c'est ainsi que Sainte-Claire Deville et Debray (2) analysaient les alliages du rhodium avec les métaux, tels que le zinc et l'étain, dont les chlorures sont volatils, c'est-à-dire en faisant passer un courant de chlore sur l'alliage chauffé au rouge.

Pour analyser le sesquichlorure de rhodium, on le réduit dans l'hydrogène au rouge sombre, ce qui donne le métal comme résidu; l'acide chlorhydrique est absorbé d'abord dans un tube à boules renfermant une dissolution de potasse, puis dans une série de tubes en U remplis de coton de verre imprégné de potasse; le chlore est alors dosé à l'état de chlorure d'argent. Voici les chiffres de mes analyses :

		Trouvé.				Calculé.
		I.	II.	III.	IV.	
Rh^2....	104,000	49,31	49,51	49,47	49,27	49,406
Cl^3.....	106,500	50,39	50,31	50,07	50,11	50,594
Rh^2Cl^3.	210,500					100,000

(1) H. Debray, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 1577.

(2) H. Sainte-Claire Deville et Debray, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 418.

Propriétés. — Le chlorure ainsi obtenu est une poudre rouge brique, conservant la forme cristalline de l'alliage qui a servi à le préparer. Il est insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis. Il est réductible par l'hydrogène au rouge sombre. Chauffé à 440° dans un courant de chlore en présence d'un chlorure alcalin, il s'y combine en donnant naissance à un chlorure double soluble dans l'eau.

L'action de la chaleur sur le sesquichlorure de rhodium mérite que l'on entre, à ce sujet, dans quelques détails.

Lorsqu'on chauffe dans une atmosphère d'acide carbonique ou d'azote le sesquichlorure de rhodium, il perd peu à peu du chlore proportionnellement à l'élévation de la température. M. Debray a même démontré qu'en le chauffant dans le vide au rouge vif pendant un temps suffisant, on pouvait obtenir le métal lui-même renfermant seulement des traces de chlore. On a prétendu qu'on pouvait le sublimer en le chauffant au rouge dans un courant de chlore et l'on a décrit comme du sesquichlorure de rhodium sublimé le corps d'apparence cristalline, couleur fleur de pêcher, que l'on volatilise lorsqu'on attaque le rhodium par le chlore au rouge vif. Ce corps n'a pas une composition constante, c'est un produit de dissociation. En effet, lorsqu'on chauffe dans un long tube de porcelaine le sesquichlorure Rh^2Cl^3 placé dans une nacelle de charbon, on observe que, si le courant de chlore est très rapide et si les parties du tube voisines de celle où se trouve la nacelle sont bien refroidies, il se condense sur les parois froides du tube un anneau formé d'écailles d'apparence cristalline, couleur fleur de pêcher, ressemblant à du sesquichlorure de chrome. Dans ces conditions, qui sont celles des expériences classiques de Sainte-Claire Deville sur la dissociation, le corps sublimé a une composition assez voisine de celle du sesquichlorure normal, mais n'est jamais constante.

	1.	2.	Calculé pour Rh^2Cl^3.
Rh.....	52,63	53,09	49,406
Cl (par diff.)..	47,37	46,91	50,594
	100,00	100,00	100,000

Si l'on opère en dehors de ces conditions, on obtient aussi un corps sublimé, analogue comme aspect au précédent, mais dont la composition varie suivant les conditions de l'expérience :

	1.	2.	3.
Rh.....	64,45	61,66	69,47
Cl (par diff.)...	35,55	38,34	30,53
	100,00	100,00	100,00

Cette production d'un sesquichlorure volatil, partiellement décomposé il est vrai, à une température à laquelle le véritable sesquichlorure ne peut exister, peut être rapprochée des phénomènes dits *de volatilisation apparente* dont on connaît de nombreux exemples : tels que la volatilisation du platine dans un courant de chlore (Cloëz) ou dans la vapeur de perchlorure de phosphore (Baudrimont), la formation de l'ozone et du sesquichlorure de silicium aux températures élevées (Troost et Hautefeuille), de l'oxyde d'argent dans la flamme du chalumeau (Deville et Debray), des acides sélénhydrique et tellurhydrique (Ditte), et enfin du bioxyde de ruthénium (Debray et Joly) à des températures où leur existence a été longtemps réputée comme étant impossible (1).

Elle peut aussi être comparée à l'expérience de MM. Troost et Hautefeuille (2) qui, en soumettant le platine à un courant de chlore dans des conditions analogues,

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 457, et t. CVI, p. 100.

(2) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 947.

ont pu isoler le chlorure platineux par un refroidissement brusque, tandis qu'en opérant à des températures très élevées et en ne prenant aucune précaution particulière pour recueillir le produit volatil, ils ont obtenu du platine sublimé sous forme cristalline.

Quant au résidu contenu dans la nacelle, il renferme d'autant moins de chlore que la température a été plus élevée. Voici l'analyse de quelques-uns de ces résidus obtenus dans différentes opérations.

	1re opération			2e opération.	3e opération.
	1.	2.	3.		
Rh.....	74,70	75,19	74,51	80,19	84,05
Cl (par diff.)..	25,30	24,81	25,49	19,81	15,95
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

On remarquera que l'analyse de l'échantillon provenant de la première opération pourrait faire croire à l'existence d'un sous-chlorure de rhodium Rh^2Cl, stable dans les conditions de l'expérience. En effet, les analyses donnent comme moyenne 74,80 pour 100 de métal et 25,20 pour 100 de chlore, alors que la théorie exigerait pour le chlorure Rh^2Cl 74,65 pour 100 de métal et 25,35 pour 100 de chlore. Mais cette coïncidence ne doit être considérée que comme un hasard d'expérience, puisqu'il m'a été impossible de reproduire ce même corps en opérant à la même température et dans des conditions identiques, ainsi qu'on le voit par l'analyse des produits de la deuxième et de la troisième opération.

§ II. — Sesquichlorure de rhodium hydraté.

On prépare le sesquichlorure de rhodium hydraté en dissolvant dans l'acide chlorhydrique concentré le sesquioxyde de rhodium hydraté bien exempt d'alcali. En pratique, cette condition est très difficile à réaliser, car les

lavages avec l'acide azotique faible, pratiqués ainsi qu'il est recommandé dans les Traités de Chimie, n'enlèvent jamais au sesquioxyde tout l'alcali qu'il retient. Il est préférable d'employer le procédé recommandé par M. Debray, qui consiste à reprendre par l'alcool absolu le mélange de sesquichlorure et de chlorure double alcalin que l'on obtient en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le sesquioxyde précipité par un alcali (1). Claus (2) donne au sesquichlorure desséché à 100° la formule $Rh^2Cl^3, 8HO$. Or j'ai indiqué plus haut, à propos de la préparation du sesquichlorure anhydre, que le sesquichlorure hydraté commençait à se décomposer à 100° en acide chlorhydrique et en sesquioxyde de rhodium; de plus, le produit desséché dans le vide sec à la température ordinaire ne répond jamais à la formule d'un hydrate déterminé.

§ III. — Chlorures doubles.

Le sesquichlorure de rhodium forme avec les chlorures alcalins et alcalino-terreux, avec le chlorhydrate d'ammoniaque et les chlorhydrates d'amines, des chlorures doubles cristallisés. J'ai repris l'étude de quelques-uns d'entre eux.

(*a*). *Chlorure de rhodium et de potassium*

$$Rh^2Cl^3, 2KCl.$$

— Berzélius l'a préparé le premier en chauffant au rouge, dans un courant de chlore, un mélange de rhodium et de chlorure de potassium; il lui a assigné la formule $Rh^2Cl^3, 2KCl, 2HO$. J'ai répété cette préparation en suivant le procédé qu'il indique et j'ai vérifié l'exactitude du rapport pondéral qui existe entre les deux chlorures; mais,

(1) Il faut employer comme alcali la potasse ou la soude, parce que l'ammoniaque donne lieu, même à froid, à une formation secondaire de chloramidure de rhodium qui, étant peu soluble à froid, accompagne le précipité de sesquioxyde.

(2) Claus, *N. Peters. Akad. Bull.*, t. II, p. 180. — *J. für pr. Chemie*, t. LXXX, p. 282 et 306.

contrairement à son assertion, le sel que j'ai obtenu ainsi cristallise sans eau.

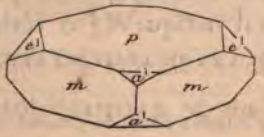
Pour l'analyser, on le chauffe au rouge sombre dans un courant d'hydrogène et l'on recueille l'acide chlorhydrique provenant du sesquichlorure de rhodium dans un appareil à absorption semblable à celui que j'ai décrit plus haut ; le résidu fixe est traité par l'eau qui laisse le rhodium et dissout le chlorure de potassium, lequel peut servir à doser, soit le chlore, soit le potassium ; on a ainsi le poids du métal et celui du chlore sous ses deux états.

J'ai trouvé par ce procédé les chiffres suivants :

		Trouvé.			Calculé.
		1.	2.	3.	
Rh^2.....	104,00	28,88	28,97	28,81	28,93
Cl^3	106,50	29,20	29,31	29,23	29,58
2KCl.....	149,00	41,01	40,89	41,09	41,49
Rh^2Cl^3, 2KCl.	359,50				100,00

Ce sel n'est donc pas, ainsi que le fait remarquer Berzélius, l'analogue du sel de sodium correspondant que l'on obtient par un procédé de préparation analogue. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool. Il se présente sous forme de petits cristaux orthorhombiques rouge grenat, aplatis suivant (p). Je dois leur détermination cristallographique à l'obligeance de M. Dufet, maître de conférences à l'École Normale.

Fig. 1.



mm ..... 105° 30′
$e^1 e^1$ (sur p) ..... 110° 4′

d'où

$$a : b : c :: 0{,}7604 : 1 : 0{,}6993.$$

Claus (¹) prétend avoir obtenu, en mélangeant des dissolutions renfermant 1^{éq} de sesquichlorure de rhodium et 3^{éq} de chlorure de potassium, un chlorure double ayant pour formule $Rh^2Cl^3, 3KCl, 6HO$ qui, exposé à l'air, perdrait 3^{éq} d'eau. Je n'ai jamais pu reproduire cette combinaison : c'est toujours le corps $Rh^2Cl^3, 2KCl$ que j'ai obtenu, même en employant un excès de chlorure alcalin. Cependant, il avait observé lui-même qu'en mélangeant à une dissolution du chlorure double de rhodium et de sodium $Rh^2Cl^3, 3NaCl$ un excès de chlorure double de potassium, c'était le chlorure double $Rh^2Cl^3, 2KCl$ qui se déposait à cause de sa faible solubilité.

(*b*) *Chlorure de rhodium et de sodium*

$$Rh^2Cl^3, 3NaCl, 18HO.$$

On prépare ce chlorure comme le précédent en chauffant au rouge sombre dans un courant de chlore un mélange de rhodium et de chlorure de sodium. Il cristallise, d'après Berzélius, avec 18HO et, d'après Claus, avec 24HO. J'ai répété l'analyse de ce sel en procédant comme pour le chlorure de rhodium et de potassium et j'ai vérifié l'exactitude du rapport pondéral qui existe entre les deux chlorures. Quant à l'eau de cristallisation, c'est le chiffre de Berzélius qui est exact : abandonné d'abord dans le vide sec, pour éviter qu'il ne fonde dans son eau de cristallisation, puis desséché à 120°, il abandonne 29,56 pour 100 d'eau, chiffre exigé pour la formule

$$Rh^2Cl^3, 3NaCl, 18HO.$$

(*c*) *Chlorure de rhodium et d'ammonium*

$$Rh^2Cl^3, 3AzH^4Cl, 6HO.$$

On prépare ce chlorure double en mélangeant une dissolution de sesquichlorure de rhodium avec un excès de

(¹) Claus, *Beitr.*, p. 72.

chlorhydrate d'ammoniaque. Il se dépose, par évaporation à froid, de longues aiguilles rouge grenat qui sont des prismes clinorhombiques, lesquels répondent bien à la description cristallographique donnée par Keferstein (1) et aux analyses qui ont été faites par Claus (2).

On l'obtient aussi, comme on le verra plus bas, lorsqu'on traite par l'eau le chloronitrate de rhodium et d'ammoniaque, et que l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée ; c'est même le meilleur moyen pour l'obtenir, à coup sûr, bien exempt de sel ammoniac entraîné pendant la cristallisation.

J'ai vérifié l'exactitude du rapport suivant lequel s'unissent les deux chlorures, non point par la teneur en chlore pour 100, car elle est, aux erreurs d'expériences près, la même que celle d'un autre sel double $Rh^2Cl^3, 2AzH^4Cl, 4HO$ qui a été décrit par plusieurs auteurs et dont je démontrerai plus bas la non-existence, mais par la teneur en eau, en rhodium et en azote. La première détermination se fait par les procédés ordinaires; le dosage du rhodium et de l'azote se fait dans la même opération par les deux procédés suivants : 1° la dissolution du sel est traitée par l'hydrogène sulfuré ; le sulfure est grillé puis réduit, ce qui donne le métal ; les eaux mères sont évaporées à sec au bain-marie; le résidu sert à doser l'ammoniaque soit à l'état de chloroplatinate, soit par distillation (procédé Schlœsing) ; 2° on chauffe le sel au rouge sombre dans un courant d'hydrogène : le résidu est le métal, les gaz traversent un appareil à absorption semblable à celui que j'ai décrit pour le sesquichlorure de rhodium, mais dans lequel on remplace la potasse par de l'eau acidulée ; les liqueurs réunies servent à doser l'ammoniaque comme ci-dessus. Quant au chlore, on ne peut le doser qu'après avoir préalablement séparé le rho-

(1) KEFERSTEIN, *Ann. de Poggendorff*, t. XCIX, p. 281.
(2) CLAUS, *Beitr.*, p. 71.

dium de la dissolution (à cause de l'entraînement de ce métal par le chlorure d'argent).

		Trouvé.			Calculé.
		1.	2.	3.	
Rh^2	104,00	26,28	26,26	26,32	26,22
Cl^6	213,00	53,29	53,23	53,21	53,43
$3AzH^4$	54,00	13,21	13,41	13,46	13,56
3HO	27,00	6,60	6,68	6,66	6,79
$Rh^2Cl^3, 3AzH^4Cl, 3HO$.	398,00				100,00

Vauquelin (1), Claus (2) et, plus récemment, Th. Wilm (3) ont décrit un autre chlorure double

$$Rh^2Cl^3, 2AzH^4Cl, 2HO.$$

Le premier le retirait des résidus de la préparation du platine; mais ses méthodes, tant d'extraction que d'analyse, laissent planer bien des doutes sur la formule du sel qu'il a obtenu. Le second le préparait en portant à l'ébullition pendant quelque temps la dissolution du chlorure double $Rh^2Cl^3, 3AzH^4Cl, 3HO$ et en l'évaporant ensuite. Le troisième l'obtenait en évaporant presque à sec les eaux mères d'où avait cristallisé en premier le chlorure $Rh^2Cl^3, 3AzH^4Cl, 3HO$. Les deux premiers auteurs l'ont décrit avec des caractères absolument contradictoires; quant au troisième, il ne l'a eu que sous forme de croûtes cristallines peu solubles dans l'eau. J'ai tenté plusieurs fois la préparation de ce sel, mais j'ai toujours obtenu en premier lieu les cristaux du corps $Rh^2Cl^3, 3AzH^4Cl, 3HO$, et, en poussant plus loin l'évaporation, des mélanges de composition variable provenant de ce fait que le chlorure double qui sert de point de départ se dédouble partiellement sous l'influence de l'eau en ses deux compo-

(1) Vauquelin, *Annales de Chimie*, 1re série, t. XCIII, p. 204.
(2) Claus, *Beitr.*, p. 73.
(3) Th. Wilm, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XIV, p. 629 et 874.

sants et qu'à la fin il cristallise, en même temps que le chlorure double, du chlorhydrate d'ammoniaque ayant fixé jusqu'à 6 et 7 pour 100 de son poids de rhodium.

En résumé, le chlorure de rhodium s'unit aux chlorures alcalins suivant des proportions qui varient avec chacun d'eux, et, pour chacun d'eux, il n'existe qu'un seul type de chlorure double.

Il s'unit aussi aux chlorhydrates d'amines ; ces composés ont été étudiés par M. Vincent (1).

Enfin, Claus a prétendu (2) qu'en traitant la dissolution d'un de ces chlorures doubles par l'azotate mercureux, l'azotate de plomb ou l'azotate d'argent, on obtenait des précipités amorphes, colorés en rose, représentant des chlorures doubles ayant pour formules respectives

$$Rh^2Cl^3, 3Hg^2Cl ; \qquad Rh^2Cl^3, 3PbCl ; \qquad Rh^2Cl^3, 3AgCl.$$

J'ai tenté, mais vainement, de les reproduire en partant soit d'un chlorure double, soit du sesquichlorure ; les précipités que l'on obtient ainsi sont constitués par du chlorure mercureux, ou du chlorure de plomb, ou du chlorure d'argent ayant entraîné dans leur précipitation une quantité assez forte, mais toujours variable, de rhodium. C'est là une cause d'erreur contre laquelle il faut se prémunir dans la séparation du rhodium d'avec les éléments auxquels il est uni ; il faut toujours, lorsqu'on veut dans une dissolution renfermant du rhodium doser un élément par précipitation, séparer préalablement le rhodium, soit en le réduisant par l'acide formique, soit en le précipitant par l'hydrogène sulfuré, ou alors employer des méthodes spéciales, ainsi qu'on le verra plus loin à propos de l'analyse du sulfate de rhodium.

---

(1) VINCENT, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 322.

(2) CLAUS, *Jahresbericht der Chem.*, t. VIII, p. 432 ; 1855. — *Ex : Beitr... der Platinmetalle.*

§ IV. — Chloronitrate de rhodium et d'ammoniaque

$$Rh^2Cl^3, 3AzH^4Cl, AzH^4OAzO^5.$$

Lorsque l'on extrait le rhodium des résidus de la mine de platine par le procédé de Claus, on arrive, après avoir séparé l'iridium, à concentrer le rhodium dans un liquide fortement chargé en eau régale ; celui-ci étant additionné d'un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque et, au besoin, d'acide azotique est abandonné à l'évaporation spontanée dans un endroit chaud. Il se dépose alors des écailles d'un rouge violacé semblables à du sesquichlorure de chrome. On a pris ce corps pour le chlorure double $Rh^2Cl^3, 3AzH^4Cl, 3HO$ qui, disait-on, cristallise dans l'eau en prismes rouge grenat et dans l'acide azotique sous forme de cristaux micacés. Le même sel paraît avoir été reproduit récemment par M. Th. Wilm (¹), autant du moins qu'on en peut juger par les conditions dans lesquelles il l'a obtenu, conditions identiques à celles que je viens de signaler, mais il en a complètement méconnu la constitution ; il a laissé passer inaperçue la présence d'un élément important, l'acide nitrique, et, se basant sur une interprétation erronée des réactions qu'il présentait une fois mis en contact avec l'eau, il l'a considéré comme un nouveau chlorure de rhodium n'existant qu'à l'état de sel double; il lui a assigné la formule

$$Rh^2Cl^2, 4AzH^4Cl, 7HO;$$

en atomes :

$$Rh^2Cl^4, 8AzH^4Cl, 7H^2O.$$

Lorsqu'on dissout dans l'eau le corps dont je viens de parler et qu'on abandonne cette dissolution à elle-même, il se dépose par évaporation spontanée des cristaux constitués uniquement par le chlorure double

$$Rh^2Cl^3, 3AzH^4Cl, 3HO,$$

(¹) Th. Wilm, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XVI, p. 3033 et 3039.

et les eaux mères renferment, outre une partie de ce sel, du sesquichlorure de rhodium Rh^2Cl^3 ; pendant la dissolution du sel, il se dégage des produits nitrés et chlorés, analogues à ceux qui résultent de l'action réciproque des acides azotique et chlorhydrique l'un sur l'autre et de l'eau régale sur l'ammoniaque ; on les met en évidence en versant de l'eau sur le sel placé dans un petit appareil distillatoire ; on recueille les produits distillés dans une dissolution de potasse : on constate alors facilement dans celle-ci la présence du chlore et celle de l'acide nitrique. Ce corps se dédouble donc en présence de l'eau en chlorure double de rhodium et d'ammoniaque et en produits chloronitrés analogues à ceux qui prennent naissance dans la réaction de l'acide azotique sur l'acide chlorhydrique, ou de l'eau régale sur l'ammoniaque et les sels ammoniacaux. L'analyse de ce sel nécessite des précautions spéciales, dans le détail desquelles je vais entrer.

Le rhodium et le chlore sont dosés dans la même opération. On réduit le sel au rouge naissant dans un courant d'hydrogène : le résidu donne le poids du métal ; les gaz traversent un appareil à absorption semblable à celui que j'ai décrit pour le sesquichlorure de rhodium, les liqueurs alcalines servent à doser le chlore à l'état de chlorure d'argent. Pour doser l'azote ammoniacal, on dissout le sel dans de l'eau préalablement chargée de magnésie et l'on distille l'ammoniaque dans l'appareil de Schlœsing. On dose ensuite l'azote total en volume par le procédé Dumas, et l'on obtient par différence le poids de l'azote nitrique. On ne peut songer à doser celui-ci par le procédé Schlœsing à l'état de bioxyde d'azote, à cause des décompositions secondaires qui se forment au sein de l'eau ; on ne peut non plus songer à recueillir l'ammoniaque qui se dégage lorsqu'on réduit le sel par l'hydrogène au rouge, car cette ammoniaque se compose de celle qui provient du chlorhydrate d'ammoniaque et d'une partie de celle qui proient du nitrate d'ammoniaque.

Voici les chiffres donnés par l'analyse :

	Trouvé.			Calculé pour $Rh^2Cl^3, 3AzH^4Cl, AzH^4O, AzO^5$.
	1.	2.	3.	
h.....	23,03	23,15	23,23	23,06
z total.....	15,95	15,97	15,77	15,51
z ammoniacal	12,43	12,40	12,38	12,41
z nitrique(p. diff.).	3,52	3,57	3,39	3,10
.....	47,15	47,90	47,07	47,22

La formule $Rh^2Cl^3, 3AzH^4Cl, AzH^4O, AzO^5$ a été établie en prenant le rapport des éléments chlore, rhodium et azote sous ses deux états.

Ce chloronitrate peut être desséché dans le vide et supporter une température de 100° à 105° sans être décomposé. Il est très soluble dans l'eau et décomposable par elle ; il n'est stable qu'en présence de l'eau régale, qui est la condition indispensable à sa formation ; la présence du chlorhydrate d'ammoniaque est également nécessaire et a en outre pour but de diminuer sa solubilité dans le liquide au sein duquel il s'est formé. On peut le préparer directement en partant du chlorure double de rhodium et d'ammoniaque et, réciproquement, on peut dire que c'est le meilleur moyen de préparer le chlorure double

$$Rh^2Cl^3, 3AzH^4Cl, 3HO,$$

qu'il est difficile d'obtenir par les autres procédés absolument exempt de sel ammoniac entraîné pendant la cristallisation.

La formation de ce sel peut être avantageusement utilisée pour la séparation du rhodium d'avec les autres métaux qui l'accompagnent dans le traitement de la mine de platine ; mais il faut bien tenir compte de la faible solubilité de ce produit dans l'acide azotique lorsqu'on veut se servir de la solution concentrée de sel ammoniac pour séparer le platine et l'iridium d'avec le rhodium, car, dans ces conditions, ces métaux se précipiteraient simultanément.

CHAPITRE II.

SESQUIOXYDE DE RHODIUM.

Les modes de formation et les propriétés du sesquioxyde de rhodium, anhydre ou hydraté, sont connus. J'examinerai seulement l'action de la chaleur sur ce corps, afin de discuter l'existence d'un protoxyde RhO admise par plusieurs auteurs.

Lorsqu'on grille le rhodium pulvérulent au rouge vif, il absorbe de l'oxygène. L'augmentation de poids, d'après Berzélius, serait d'abord de 15,3 pour 100, ce qui correspond à la formation d'un protoxyde RhO, puis de 18 pour 100, ce qui représente un oxyde salin $3RhO + Rh^2O^3$. Claus (1) émit l'opinion que le protoxyde de Berzélius était un mélange de sesquioxyde et de métal, et que l'augmentation de poids de 18 pour 100 ne pouvait être attribuée qu'à l'emploi de rhodium impur renfermant du ruthénium. M. Th. Wilm (2), recommençant l'expérience de Berzélius, obtint un oxyde noir renfermant 12,96 pour 100 d'oxygène et admit l'existence d'un protoxyde de rhodium RhO. (La théorie exige Rh = 86,65 pour 100; O = 13,35 pour 100.)

J'ai repris moi-même ces expériences en chauffant au rouge vif, dans un fourneau à coupelle, du rhodium pur et très divisé. J'ai obtenu dans deux expériences successives, prolongées jusqu'à ce que le poids du métal ne varie plus, une augmentation de poids égale à 16,98 pour 100 dans le premier cas, et à 16,40 pour 100 dans le second, ce qui représente un oxyde renfermant de 14,51 à 14,09 pour 100 d'oxygène au lieu de 13,35 pour 100, chiffre exigé par la théorie.

Claus (3) prétend avoir obtenu également ce protoxyde

(1) CLAUS, *Beitr.*, p. 15.— *J. für pr. Chem.*, t. XXX, p. 296.
(2) TH. WILM, *Deutsch. chem. Gesells.*, t. XV, p. 2225.
(3) CLAUS, *Beitr.*, p. 15.

en chauffant au rouge le sesquioxyde hydraté. Or, en répétant aussi cette expérience, j'ai obtenu des corps renfermant de 17,49 à 17,80 pour 100 d'oxygène. Ces chiffres sont bien voisins de ceux de Berzélius (18 pour 100) et correspondent presque à la formule d'un oxyde salin Rh^3O^4.

L'expérience ainsi conduite est donc peu concluante; elle montre, au contraire, que l'action de l'oxygène à haute température sur le rhodium et ses oxydes est plus complexe qu'elle ne le paraît au premier abord. Si l'on réfléchit à ce qui se passe pour la plupart des métaux dont les oxydes sont incomplètement décomposables par la chaleur, on est conduit à supposer que des corps multiples peuvent prendre naissance et qu'une simple analyse ne peut résoudre la question de savoir si le corps formé dans ces conditions est bien une espèce définie, un protoxyde RhO stable aux températures élevées, ou bien n'est simplement qu'un mélange de métal et de différents oxydes en proportions telles que la teneur en oxygène coïncide, dans certains cas, avec celle d'un protoxyde : l'insolubilité du rhodium dans tous les acides employés comme dissolvants complique encore la difficulté, puisqu'elle empêche de trancher la question comme on le fait, par exemple, pour les oxydes du groupe du fer. Je me propose de reprendre prochainement l'étude de cette question, et de l'élucider par des méthodes spéciales.

CHAPITRE III.

SESQUISULFURE DE RHODIUM. — SULFHYDRATE DE SULFURE. SULFURES DOUBLES.

§ I. — Sesquisulfure préparé par voie sèche.

Les expériences tentées jusqu'à présent pour préparer le sesquisulfure de rhodium par voie sèche n'ont conduit leurs auteurs qu'à obtenir un corps ayant une com-

position plus ou moins voisine de celle d'un protosulfure, corps qu'ils ont décrit comme une espèce définie et auquel ils ont assigné la formule RhS.

Berzélius (1) chauffait le rhodium au rouge sombre dans une atmosphère de vapeur de soufre; Vauquelin (2) calcinait au feu de forge un mélange de soufre et de chlorure double de rhodium et d'ammoniaque; Fellenberg (3) desséchait au rouge dans un courant d'acide carbonique le sulfure obtenu par voie humide.

Lorsqu'on répète l'expérience de Berzélius dans les meilleures conditions possibles, c'est-à-dire en faisant un mélange de fleur de soufre lavée et séchée, employée en grand excès, avec du rhodium très divisé, tel que le rhodium réduit par l'acide formique et chauffé dans l'hydrogène, et en soumettant ce mélange placé dans un tube dont on a chassé l'air par un courant d'azote à la température du rouge sombre dans une atmosphère de vapeur de soufre, on obtient à la vérité un corps couleur gris de fer, d'apparence métallique, qui donne à l'analyse des nombres voisins de ceux exigés pour la composition d'un protosulfure RhS. Mais l'expérience, répétée plusieurs fois dans des circonstances identiques, ne m'a jamais donné des nombres constants. La teneur en métal varie, suivant les expériences, de 75 à 80 pour 100.

		Trouvé.				Calculé pour RhS.
		1re expérience.	2e expérience.	3e expérience.	4e expérience.	
Rh.....	52,00	77,22	76,08	74,53	80,08	76,47
S.....	16,00	22,78	23,92	25,47	19,92	23,53
RhS...	68,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

(1) Berzélius, *Traité de Chimie*, t. II, p. 49.
(2) Vauquelin, *Annales de Chimie*, 1re série, t. LXXXVIII, p. 195.
(3) Fellenberg, *Ann. de Poggendorff*, t. L, p. 63.

Quant aux expériences de Vauquelin et de Fellenberg, elles m'ont donné des résultats tellement variables qu'il y a lieu de croire que ces auteurs ont obtenu des mélanges renfermant fortuitement la quantité de métal exigée pour la formule RhS.

Étant donnée l'action de la chaleur sur le sesquisulfure de rhodium, action que je décrirai plus loin, ce corps RhS doit être considéré comme un produit de décomposition du sesquisulfure stable au rouge sombre, plutôt que comme un produit défini : c'est ce qui expliquerait qu'on l'obtient toutes les fois que l'on chauffe à température élevée le rhodium ou l'un de ses sels avec du soufre ou une matière susceptible d'en fournir. C'est ainsi que Debray (1) a démontré sa présence parmi les produits qui résultent de l'action de l'acide chlorhydrique sur le corps obtenu en fondant la pyrite de fer avec du rhodium métallique.

Préparation. — On prépare le sesquisulfure de rhodium anhydre Rh^2S^3 en chauffant à 360° dans un courant d'hydrogène sulfuré le sesquichlorure anhydre préparé à 440°. Plusieurs conditions sont nécessaires au succès de l'opération. Avant d'élever la température, l'appareil doit être complètement purgé d'air par un courant d'hydrogène sulfuré; ce gaz doit être non seulement bien desséché, mais encore bien exempt d'acide chlorhydrique : aussi doit-on le faire passer non seulement sur du chlorure de calcium desséché, mais encore sur du monosulfure de sodium anhydre. La température de l'étuve à vapeur de mercure, 360° environ, ne peut être dépassée, car l'acide sulfhydrique commence à se décomposer dès 400° en hydrogène et en soufre, et des traces d'hydrogène suffisent pour réduire partiellement le chlorure à cette tempéra-

(1) Debray, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVII, p. 1133.

ture ; on obtiendrait alors un sesquisulfure mélangé de métal réduit. C'est pourquoi aussi l'acide sulfhydrique doit être préparé avec le sulfure d'antimoine et l'acide chlorhydrique, car celui que l'on obtient au moyen du sulfure de fer artificiel est toujours souillé d'hydrogène provenant du fer en excès que ce produit renferme souvent en assez grande quantité.

Enfin, le choix du chlorure n'est pas sans importance. En effet, le sesquichlorure préparé par l'action du chlore au rouge naissant sur le métal présente l'inconvénient non seulement de renfermer une petite quantité de métal libre, mais encore de n'être que fort peu attaquable dans ces conditions. J'avais songé à employer le chlorure double de rhodium et d'ammoniaque déshydraté

$$Rh^2Cl^3, 3AzH^4Cl;$$

mais, probablement par suite de la formation d'un polysulfure alcalin difficilement volatilisable, le produit obtenu renferme toujours un excès de soufre qu'on ne peut enlever ni par l'eau ni par le sulfure de carbone ; quant aux chlorures doubles alcalins déshydratés, leur emploi ne m'a jamais donné de résultats satisfaisants.

Propriétés. — Le sesquisulfure de rhodium ainsi obtenu est une poudre noire, onctueuse au toucher, ayant conservé la forme cristalline du sesquichlorure qui a servi à le préparer. Il est insoluble dans les sulfures alcalins, inattaquable par le brome, les acides et l'eau régale. Pour l'analyser, il faut le griller dans un courant d'oxygène; l'acide sulfureux, mêlé de vapeurs d'acide sulfurique, est absorbé d'abord par des flacons laveurs renfermant de l'eau de brome destinée à le transformer en acide sulfurique, puis par une série de tubes en U remplis de coton de verre imprégné de potasse; ces liqueurs sont réunies, puis acidulées par l'acide chlorhydrique; on y dose le soufre à l'état de sulfate de baryte; quant à l'oxyde qui

reste comme résidu dans le tube à combustion, on le réduit dans l'hydrogène pour avoir le métal.

Voici les chiffres donnés par l'analyse :

		Trouvé.			Calculé.
		1.	2.	3.	
Rh^2.....	104,00	68,22	68,27	68,31	68,42
S^3.....	48,00	31,25	31,33	31,37	31,58
Rh^2S^3....	152,00				100,00

L'action de la chaleur sur ce corps est particulièrement intéressante. Il n'est stable qu'au-dessous du rouge naissant, c'est-à-dire au-dessous de 500°. Chauffé à température plus élevée dans une atmosphère d'azote, il perd peu à peu du soufre, et le résidu obtenu au rouge sombre offre à peu près la composition du sulfure dont j'ai parlé plus haut à propos des expériences de Berzélius :

	1re opération.	2e opération.
Rh.....	74,36	73,19
S (par différence).... .	25,64	26,81
	100,00	100,00

Il est assez difficile de lui faire subir une décomposition complète. J'en ai chauffé une partie au rouge vif dans le vide absolu, et une autre partie à la température de fusion du fer dans un creuset brasqué ; dans la première de ces deux expériences, il retenait encore 7 pour 100 de soufre, et dans la seconde 9 pour 100. Il fond dans ces conditions et se présente alors sous forme d'un culot brillant, cristallin, d'apparence métallique. Pour y doser le rhodium, il faut l'attaquer par le bisulfate de potasse fondu, et précipiter le métal de la dissolution en la faisant bouillir avec de l'acide formique. Il est en effet impossible de lui faire perdre les dernières traces de soufre, si ce n'est en le fondant dans un creuset de chaux vive sous la flamme du chalumeau oxyhydrique.

On sait que Wollaston, pour obtenir le rhodium en une masse cohérente, le fondait avec du soufre et obtenait un culot qu'il soumettait à la température la plus élevée que puisse donner un feu de forge, afin d'en chasser tout le soufre. Or il est évident, d'après ce qui précède, que le métal qu'il obtenait ainsi était loin d'être du rhodium pur.

§ II. — Sesquisulfure préparé par voie humide. Sulfhydrate de sulfure.

Les sels de rhodium traités par l'hydrogène sulfuré donnent un précipité noir qui se forme lentement à froid, rapidement à 100° : on lui attribue, par analogie avec les sels de sesquioxyde, la formule d'un sesquisulfure ; mais les propriétés qu'on lui assigne sont assez contradictoires, les conditions de sa formation assez peu connues, sa formule assez incertaine, pour que son étude mérite d'être reprise.

Si l'on répète les expériences faites sur ce sulfure, on observe que la précipitation est d'autant plus rapide que la solution est plus près de la neutralité, que la tension de l'hydrogène sulfuré dissous est plus considérable, que la température est plus rapprochée de 100°. On observe en outre que, suivant les proportions réciproques de l'hydrogène sulfuré et du rhodium, la composition du précipité varie, et qu'en présence d'un excès d'hydrogène sulfuré le rapport du soufre au métal est toujours plus élevé que le chiffre exigé pour la formule d'un sesquisulfure Rh^2S^3.

La solution de ce problème où figurent tant d'inconnues paraît compliquée au premier abord ; pour en simplifier la recherche, j'ai opéré de la façon suivante. J'ai disposé trois séries d'expériences. Dans la première (A), j'ai fait réagir un excès d'hydrogène sulfuré sur un sel de rhodium ; dans la deuxième (B), j'ai mis en présence des quantités d'hydrogène sulfuré et de chlorure de rhodium calculées dans le rapport de $3^{éq}$ de soufre pour $2^{éq}$ de métal ; dans la troisième (C), j'ai employé un excès de rho-

dium par rapport à la quantité d'hydrogène sulfuré. Ensuite, dans chaque série d'expériences, j'ai varié les conditions de l'acidité des liqueurs en employant des solutions renfermant les unes trois fois, les autres dix-huit fois plus d'acide libre que d'acide combiné au métal. Enfin, chacune des précipitations ainsi préparées était effectuée comparativement (*a*) sur des échantillons chauffés à 100°, (*b*) sur des échantillons abandonnés à la température relativement constante (9° à 12°) des caves du laboratoire. Pour éviter les déperditions de gaz et le contact de l'air, j'ai opéré dans des matras scellés à la lampe. Pour écarter l'influence des impuretés entraînées par le sulfure, j'ai employé comme sel de rhodium le sesquichlorure bien exempt d'alcali, préparé comme je l'ai dit plus haut.

Les expériences ainsi disposées, il fallait faire choix d'une méthode analytique. En effet, il ne fallait pas songer à recueillir et à analyser directement ces précipités par les procédés ordinaires, car à mesure qu'on les lave, non seulement ils s'oxydent en abandonnant une partie du métal qui passe dans la dissolution filtrée, mais encore il est impossible de les priver complètement d'hydrogène sulfuré, le corps précipité dans les conditions ordinaires étant, comme je le montrerai plus bas, un sulfhydrate de sulfure difficilement décomposable par l'eau.

Après plusieurs essais, je me suis arrêté à une méthode analogue à celle que M. Baubigny (1) a si ingénieusement employée dans l'étude des sulfhydrates de sulfures de zinc et de nickel. Je vais la décrire à propos des expériences de la première série; pour les expériences de la deuxième et de la troisième série, elle ne subit que des modifications de détail que je rapporterai à propos de chacune d'elles.

---

(1) Baubigny, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 1417.

A. *Première série d'expériences. Opérations effectuées en présence d'un grand excès d'hydrogène sulfuré.*

Dans un matras en verre vert épais, de 500^{cc} environ, on introduit un volume connu d'une solution titrée de sesquichlorure de rhodium (représentant 2^{gr} dans ces expériences). On achève de remplir d'eau distillée bouillie, on refroidit le mélange à 0° et on le sature d'hydrogène sulfuré; on scelle ensuite le matras que l'on expose à la température voulue. Ces quantités respectives de métal et de dissolution saturée d'hydrogène sulfuré ont été ainsi choisies, afin de mettre en présence du rhodium une quantité de soufre beaucoup plus que suffisante pour réaliser la combinaison Rh^2S^3, 3HS.

La précipitation terminée, ce que l'on reconnaît à ce que le liquide est complètement décoloré, on refroidit de nouveau le matras à 0°, on marque le niveau qu'atteint le liquide dans le col et l'on ouvre la pointe après que le précipité s'est complètement déposé.

Soit V le volume total du liquide et du précipité : on prélève au moyen d'une pipette un volume v du liquide clair, on le laisse tomber dans l'eau bromée et l'on porte le mélange à 100°; l'hydrogène sulfuré dissous est ainsi transformé en acide sulfurique dont on dose le soufre à l'état de sulfate de baryte; soit p ce poids.

Le reste du contenu du matras se compose du précipité dont nous négligerons le volume (1), et d'un liquide dont

(1) Nous considérerons ce volume comme nul; voici pourquoi. Bien que très volumineux lorsqu'il est humide, le précipité formé par les 2^{gr} de rhodium représente, lorsqu'il a été séché dans le vide, à peine 1^{cc},5, valeur que j'ai déterminée approximativement par la méthode du flacon. Or, non seulement cette diminution de volume, $\frac{1}{400}$ environ, n'affecte pas sensiblement les résultats de mes expériences, mais encore elle vient à leur appui, car elle ne ferait que diminuer la quantité du soufre combiné, et précisément j'arrive à démontrer que malgré cela encore elle est plus que suffisante pour représenter un sesquisulfure.

le volume est alors égal à V — ν et qui est une dissolution d'hydrogène sulfuré aussi chargée en gaz que celle qui a été primitivement prélevée; on verse le tout dans l'eau bromée et l'on fait bouillir jusqu'à dissolution complète du précipité et expulsion totale du brome en excès; le soufre contenu dans la dissolution à l'état d'hydrogène sulfuré et celui qui est combiné au rhodium sont transformés en acide sulfurique, le rhodium se dissout à l'état de sulfate. Après avoir chassé complètement l'excès de brome, on précipite le rhodium par l'acide sulfhydrique; ce sulfure est grillé, puis réduit pour avoir le poids du métal (1), et dans la liqueur d'où il a été précipité on dose le soufre total à l'état de sulfate de baryte; soit P ce poids. D'autre part, en pesant le matras successivement vide et plein d'eau à 0°, on a le volume V; on connaît donc V — ν. Par une proportion on calcule, étant donné le poids p de soufre contenu dans ν à l'état d'hydrogène sulfuré, celui qui serait contenu dans V — ν, c'est-à-dire dans le liquide qui baigne le précipité : soit p' ce poids. En retranchant p' de P on a le poids du soufre combiné au métal : il ne reste plus qu'à calculer le rapport suivant lequel les deux corps sont combinés.

Voici maintenant les résultats de l'expérience :

(1) Dans le cas particulier qui nous occupe, le rhodium, introduit sous forme de solution titrée quant au métal, ayant été complètement précipité, la quantité contenue dans le sulfure est connue; néanmoins, il faut toujours précipiter le rhodium par l'hydrogène sulfuré avant de précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de baryum; car le sulfate de baryte formé entraîne toujours avec lui un peu de rhodium : ce point sera développé plus loin, à propos du sulfate de rhodium.

(*a*) *Précipitations effectuées à froid.*

	I. Dissolution renfermant Rh^2Cl^3, 3 HCl, précipitation complète au bout de 7 mois.		II. Dissolution renfermant Rh^2Cl^3, 18 HCl, précipitation complète au bout de 11 mois.	
	1.	2.	1.	2.
Rh.....	2,0000	2,0000	2,0000	2,0000
S.....	1,8137	1,8107	1,7954	1,8002
Rapports	$Rh^{3,8461}S^{11,3356}$	$Rh^{3,8461}S^{11,313}$	$Rh^{3,8461}S^{11,2213}$	$Rh^{3,8461}S^{11,2}$
	Rh^2 $S^{5,894}$	Rh^2 $S^{5,883}$	Rh^2 $S^{5,835}$	Rh^2 $S^{5,851}$

(*b*) *Précipitations effectuées à* 100°.

	I. Dissolution renfermant Rh^2Cl^3, 3 HCl.		II. Dissolution renfermant Rh^2Cl^3, 18 HCl.	
	1.	2.	1.	2.
Rh.....	2,0000	2,0000	2,0000	2,0000
S.....	1,8091	1,8109	1,7997	1,7909
Rapports	$Rh^{3,8461}S^{11,2569}$	$Rh^{3,8461}S^{11,3112}$	$Rh^{3,8461}S^{11,2481}$	$Rh^{3,8461}S^{11,19}$
	Rh^2 $S^{5,879}$	Rh^2 $S^{5,882}$	Rh^2 $S^{5,849}$	Rh^2 $S^{5,821}$

Il reste maintenant à interpréter ces résultats et à chercher, par l'étude des dédoublements que peut subir ce corps, sous quel état le soufre y est combiné au métal. Trois hypothèses peuvent être admissibles : 1° le précipité obtenu est un mélange de soufre et de sesquisulfure; 2° c'est un polysulfure; 3° c'est un sulfhydrate de sulfure.

Je me suis basé sur deux expériences pour élucider cette question.

Voici en quoi consiste la première.

Le précipité, préparé comme dans les expériences précédentes à 100°, a été, au moyen d'un dispositif spécial, siphoné et égoutté sur un entonnoir au sein d'une atmosphère d'hydrogène sulfuré, il a été ensuite desséché dans le vide sec. Sans tenir compte des corps étrangers qu'il pouvait renfermer, j'y ai dosé le soufre et le rhodium

afin d'avoir simplement le rapport entre ces deux éléments, et j'ai trouvé qu'il était voisin de Rh^2S^6. Je l'ai alors placé dans un tube de verre relié à une trompe de Sprengel, et je l'ai chauffé dans le vide à 100° pour lui enlever l'eau qu'il retenait encore. Je l'ai ensuite chauffé d'abord à 440°, puis au rouge naissant, en extrayant les gaz au moyen de la trompe; il ne s'est pas volatilisé de soufre et il ne s'est dégagé que de la vapeur d'eau et de l'acide sulfureux; quant au résidu, il possédait une composition très voisine de celle d'un sesquisulfure Rh^2S^3. Les deux premières hypothèses sont donc inadmissibles, et ce composé ne peut être qu'un sulfhydrate de sulfure $Rh^2S^3, 3HS$, dans lequel le soufre existant à l'état d'acide sulfhydrique a été partiellement oxydé par le contact de l'air.

La deuxième expérience vient à l'appui de la première, et corrobore la troisième hypothèse. Cette expérience consiste à dissocier ce sulfhydrate de sulfure au moyen de l'eau, en sesquisulfure et en hydrogène sulfuré. Le sulfhydrate de sulfure encore humide a été chauffé en vase clos avec une quantité d'eau égale à 500 fois le poids du sulfure que représentait la quantité de métal employé. J'ai disposé une série d'expériences de façon à le chauffer pendant des durées croissantes 12, 18, 30 heures, et à des températures de plus en plus élevées, 100°, puis 180°; il se décompose ainsi, mais incomplètement, probablement par suite de la formation d'un équilibre, en donnant de l'hydrogène sulfuré et un résidu qui s'approche de plus en plus de la formule d'un sesquisulfure. Pour avoir une décomposition totale, il faudrait répéter ces opérations à plusieurs reprises, en renouvelant l'eau à chaque fois. Le dédoublement s'effectue d'une façon beaucoup plus simple et plus complète lorsqu'on fait bouillir le sesquisulfure encore humide avec 500 fois environ son poids d'eau, dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux et rempli d'une atmosphère d'azote, jusqu'à ce que tout dégagement d'hydrogène sulfuré ait cessé. Comme le sulfure qui a été ainsi

porté à l'ébullition présente des propriétés toutes différentes de celles du sulfhydrate de sulfure, qu'il est devenu inoxydable à l'air, insoluble dans le brome et dans l'eau régale, j'ai dû l'analyser autrement. On le recueille sur un filtre, on le lave, on le dessèche dans le vide, et on l'analyse comme le sesquisulfure anhydre en le grillant dans un courant d'oxygène.

Voici l'analyse de produits ayant subi l'action décomposante de l'eau pendant un nombre d'heures croissant; les quantités d'eau que le précipité retient étant variables, les résultats exprimés en centièmes n'auraient pas été comparables : c'est pourquoi j'ai calculé simplement le rapport du soufre au métal.

	I. 4h d'ébullition.	II. 6h d'ébullition.	III. 12h d'ébullition.	IV. 18h d'ébullition.
Rh.....	0,7325	0,8135	0,7480	0,6695
S.....	0,3537	0,3893	0,3521	0,3143
Rapports	$Rh^{1,409}S^{2,21}$	$Rh^{1,564}S^{2,433}$	$Rh^{1,438}S^{2,201}$	$Rh^{1,287}S^{1,964}$
	Rh^2 $S^{3,13}$	Rh^2 $S^{3,11}$	Rh^2 $S^{3,06}$	Rh^2 $S^{3,03}$

Ainsi donc, le précipité qui prend naissance lorsqu'on fait agir un excès d'hydrogène sulfuré sur un sel de rhodium est un sulfhydrate de sulfure. Si l'on se reporte aux résultats des analyses et si l'on considère que les rapports moyens sont bien près des rapports Rh^5S^6, on peut être fondé à donner à ce corps la formule $Rh^2S^3,3HS$: la légère différence en moins (1,48 pour 100 environ) pouvant être attribuée à un commencement de dissociation effectuée par l'eau sur le corps $Rh^2S^3,3HS$ primitivement formé.

B. *Opérations effectuées en mettant en présence des quantités de rhodium et de soufre calculées dans la proportion de 2éq du premier pour 3éq du second.*

On enferme dans un matras les volumes déterminés par le calcul des solutions titrées de sesquichlorure de rhodium et d'hydrogène sulfuré; on achève de remplir le matras

d'eau distillée bouillie et on le scelle à la lampe. J'ai disposé une double série d'expériences, de façon à analyser le sulfure : 1° dans les premiers moments de sa formation ; 2° à la fin, lorsque tout le métal est précipité.

Les analyses se font par le procédé employé dans les expériences (A); seulement, comme dans certains cas la liqueur claire renferme encore du rhodium, dans le premier prélèvement v, après avoir transformé par l'eau bromée l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique, on chasse le brome, puis on précipite le rhodium qui est resté dans la liqueur par un courant d'acide sulfhydrique ; ce sulfure grillé et réduit donne un poids de rhodium qu'il faut retrancher de la quantité totale de rhodium trouvée dans le reste de la liqueur, c'est-à-dire dans $V - v$; on continue la série des opérations analytiques comme dans les expériences (A).

Voici les conclusions de ces nouvelles expériences. Au bout de plusieurs jours, le précipité formé à la température ordinaire est un sulfhydrate de sulfure dont la composition peut être exprimée par des rapports compris entre Rh^2S^3, 2 HS et Rh^2S^3, 1,5 HS ; on peut le considérer soit comme un mélange de sulfhydrate de sulfure et de sesquisulfure, soit comme un sulfhydrate de sulfure partiellement dissocié ; quant à la liqueur surnageante, elle ne renferme plus d'acide sulfhydrique, mais encore une notable quantité de rhodium : dans les matras témoins préparés de même, la précipitation au bout d'un an n'était pas encore complète, même après avoir eu soin de les agiter fréquemment. Les mêmes phénomènes se produisent à 100° au bout de quelques minutes. Mais si l'on chauffe à 100°, pendant au moins douze heures, la précipitation est sinon absolument complète, du moins le précipité ne renferme que des traces de soufre en plus du sesquisulfure, et la liqueur surnageante est à peine colorée ; le sulfhydrate de sulfure se décompose, sans nul doute, plus facilement sous l'influence d'une dissolution de rho-

dium que sous celle de l'eau pure ; l'hydrogène sulfuré précipite le métal à mesure qu'il est mis en liberté, et le produit final peut être considéré comme le sesquisulfure Rh^2S^3.

C. *Opérations effectuées en employant un excès de rhodium.*

Il se passe dans ces expériences la même succession de phénomènes que dans le cas précédent. Le précipité formé tout d'abord est un sulfhydrate de sulfure renfermant plus ou moins d'acide sulfhydrique ; puis, ce sulfhydrate de sulfure se transforme lentement et incomplètement à froid, rapidement et totalement à 100°, en donnant finalement le sesquisulfure Rh^2S^3.

En résumé, pour précipiter complètement le rhodium d'une dissolution, un excès d'hydrogène sulfuré est nécessaire ; et cette précipitation, accélérée il est vrai par une élévation de température, est complète aussi bien à froid qu'à chaud.

En outre, toutes les fois que l'acide sulfhydrique réagit sur un sel de rhodium, il forme tout d'abord un sulfhydrate de sulfure qui est stable en présence d'un excès d'hydrogène sulfuré, mais qui se décompose lentement en présence de l'eau, rapidement en présence d'un excès d'un sel de rhodium, surtout à chaud, en acide sulfhydrique et sesquisulfure de rhodium. De sorte que le précipité formé en présence d'un excès d'acide sulfhydrique est un sulfhydrate de sulfure Rh^2S^3, 3HS ou, suivant les conditions, une série de produits intermédiaires entre

$$Rh^2S^3, 3HS \quad \text{et} \quad Rh^2S^3,$$

tandis que le précipité formé en présence d'un excès de rhodium est le sesquisulfure Rh^2S^3.

Par conséquent, pour préparer par voie humide le véritable sesquisulfure Rh^2S^3, il faut traiter un sel de rhodium, bien exempt d'alcali, par une quantité d'hydrogène sulfuré insuffisante pour précipiter tout le métal, et main-

tenir le liquide à la température de 100° pendant assez longtemps pour que le sulfhydrate de sulfure primitivement formé soit complètement décomposé par l'excès de métal : cette condition est remplie lorsque le liquide reste encore coloré à la fin de l'opération.

Le sulfure Rh^2S^3 ainsi préparé est noir comme le sulfhydrate de sulfure et, comme lui, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et les sulfures alcalins, inattaquable par l'acide azotique et par l'acide chlorhydrique; mais il en diffère, parce qu'il ne s'oxyde pas en présence de l'air humide et qu'il est inattaquable par le brome et par l'eau régale à la température de 100°.

§ III. — Sulfures doubles.

Il était intéressant de chercher si au sulfhydrate de sulfure de rhodium Rh^2S^3, 3HS correspondaient des sulfures doubles ou sulfosels de formule Rh^2S^3, 3MS ou Rh^2S^3, 2MS ou Rh^2S^3, MS.

Lorsqu'on précipite un sel neutre de rhodium, tel qu'un chlororhodate alcalin, par un excès d'un monosulfure alcalin employé en dissolution très concentrée, on constate, en analysant le précipité, qu'il retient une grande quantité de sulfure alcalin et que celui-ci ne peut lui être enlevé complètement par des lavages à l'eau. Cette combinaison, stable seulement en présence du sulfure alcalin mais décomposable par l'eau pure, ne pouvait donc être isolée. Pour la mettre en évidence, j'ai dû employer ici encore une méthode détournée d'analyse. Voici en quoi elle consiste.

On introduit dans un matras une quantité donnée de chlorure double de rhodium et de sodium dont on a, par l'analyse, vérifié la teneur exacte en rhodium et en alcali, et on la dissout dans la plus faible quantité d'eau possible (on a choisi ce sel à cause de sa très grande solubilité dans l'eau); on ajoute un volume déterminé d'une solution concentrée de monosulfure de sodium dont on connaît la teneur en soufre et en alcali, le monosulfure étant em-

ployé en excès par rapport au rhodium, afin de précipiter complètement celui-ci ; enfin, on complète avec de l'eau distillée bouillie le volume nécessaire pour obtenir un degré de dilution déterminé : pour cela, on a préalablement choisi un matras d'une capacité convenable, on l'a pesé successivement vide et plein d'un poids d'eau représentant le volume que l'on veut atteindre, et l'on a marqué sur le col par un trait de jauge le point d'affleurement du liquide. On connaît donc le poids de tous les éléments mis en présence (1), ainsi que le degré de dilution du monosulfure qui est le volume total du mélange, car je supposerai nul le volume du précipité pour les mêmes considérations que celles que j'ai exposées à propos du sulfhydrate de sulfure. Le mélange effectué, on scelle les matras et on les chauffe à 100° pour accélérer la précipitation ; lorsque celle-ci est complète, ce que l'on reconnaît à la décoloration du liquide, on laisse le précipité se rassembler et, dans la liqueur claire surnageante, on prélève des prises d'essais pour doser de nouveau le soufre et l'alcali ; par une proportion, on calcule ce qu'il en reste dans le volume total. On déduit les quantités de soufre et d'alcali restantes des quantités introduites, ce qui donne le poids du soufre et du sodium entrés en combinaison ; d'autre part, comme la précipitation du rhodium est totale, le poids du rhodium contenu dans le précipité est celui de la quantité introduite ; enfin on connaît le volume total du mélange, c'est-à-dire le degré

(1) On dose le rhodium dans le chlorure double en en réduisant un poids connu par l'acide formique, et en chauffant dans l'hydrogène le métal ainsi obtenu ; on dose le soufre dans le sulfure alcalin au moyen d'une dissolution titrée d'iode ; enfin l'on dose, comme vérification, le sodium dans la solution du monosulfure de sodium en en décomposant un volume connu par un excès d'acide chlorhydrique, évaporant à sec, reprenant par l'eau et dosant le chlorure alcalin à l'état de chlorure d'argent.

Dans le calcul de la quantité de sodium primitive, on a tenu compte du sodium introduit avec le chlorure double à l'état de chlorure de sodium.

de dilution du monosulfure alcalin : on a donc tous les éléments nécessaires pour calculer les rapports suivant lesquels les trois éléments rhodium, sodium et soufre se sont unis, et pour étudier l'influence de la dilution sur la nature du précipité qui prend naissance dans l'action des sulfures alcalins sur les sels neutres de rhodium.

Le Tableau suivant résume les expériences les plus caractéristiques :

Nombre d'équiv. d'eau pour 1éq de monosulfure anhydre NaS.	Poids respectifs des éléments rhodium, sodium, soufre entrés en combinaison.			Rapport entre les équivalents des corps combinés entre eux.	
	Rh.	Na.	S.		
32 1...	1,1813	0,7261	1,0571	$Rh^{2,2717}Na^{3,1570}S^{6,6068}$ / $Rh^{2}Na^{2,78}S^{5,81}$	Rh^2S^3 2,81 NaS
32 2...	0,9575	0,5785	0,8467	$Rh^{1,8412}Na^{2,5152}S^{5,2919}$ / $Rh^{2}Na^{2,73}S^{5,75}$	Rh^2S^3 2,75 NaS
48.....	1,1813	0,5193	0,9321	$Rh^{2,2717}Na^{2,2578}S^{5,8251}$ / $Rh^{2}Na^{2,03}S^{5,13}$	Rh^2S^3 2,13 NaS
80.....	0,9575	0,2871	0,9912	$Rh^{1,8413}Na^{1,2482}S^{4,3095}$ / $Rh^{2}Na^{1,36}S^{4,68}$	Rh^2S^3 1,68 NaS
100.....	0,9575	0,0676	0,5217	$Rh^{1,8413}Na^{0,2939}S^{3,2606}$ / $Rh^{2}Na^{0,32}S^{3,54}$	Rh^2S^3 0,54 NaS
120.....	0,9575	traces	0,4776	$Rh^{1,8413}Na^{0}S^{3,1231}$ / $Rh^{2}S^{3,24}$	Rh^2S^3 traces de NaS
200.....	1,1813	traces	0,5553	$Rh^{2,2717}Na^{0}S^{3,4706}$ / $Rh^{2}S^{3,06}$	Rh^2S^3 traces de NaS
500.....	0,9575	traces	traces	Précipité de sesquioxyde avec des traces de sulfure (à froid seulement).	
600.....	1,1813	traces	0	Précipité de sesquioxyde avec des traces d'alcali (à froid seulement).	

On peut tirer de cette étude les conclusions suivantes.

Dans les dissolutions concentrées, lorsque le volume total de la dissolution représente au plus $32^{éq}$ d'eau pour $1^{éq}$ de monosulfure de sodium anhydre NaS, le précipité formé est un sulfosel auquel on peut assigner la formule $Rh^2S^3, 3NaS$; en admettant, bien entendu, que la faible différence qui existe entre les chiffres théoriques et les chiffres expérimentaux provienne d'une dissociation partielle du sel primitif effectuée sous l'influence de l'eau.

Dans les dissolutions très étendues, lorsque le volume total représente au moins $110^{éq}$ d'eau pour $1^{éq}$ de NaS, le précipité est le sesquisulfure Rh^2S^3 ayant entraîné des traces de sulfure alcalin. Entre ces deux limites de dilutions, il se forme des composés intermédiaires que l'on n'est pas fondé à considérer comme des corps définis, et qui doivent être en réalité le sulfosel primitif plus ou moins décomposé par l'eau, ou bien un mélange de sesquisulfure Rh^2S^3 et d'une petite quantité de sulfosel $Rh^2S^3, 3NaS$.

Enfin, lorsque la proportion d'eau dépasse $550^{éq}$ d'eau pour $1^{éq}$ de NaS, le précipité formé à froid peut être considéré comme constitué uniquement par le sesquioxyde hydraté. Si, dans ce cas particulier, on opérait à chaud en vase clos, il se formerait à la longue du sesquisulfure, par suite de la réaction de l'hydrogène sulfuré dissous sur le sesquioxyde.

Ces résultats méritent quelques explications.

On sait que l'oxyde Rh^2O^3 obtenu par voie humide se redissout dans les alcalis concentrés et froids, que la dissolution froide précipite quand on l'étend d'eau, de même que quand l'alcali est très dilué il ne redissout plus l'oxyde. Or, je me suis assuré que c'est seulement lorsque la dilution atteint $550^{éq}$ d'eau pour $1^{éq}$ de soude ou de potasse NaO ou KO que le pouvoir dissolvant de l'alcali devient nul, et que par suite la précipitation du rhodium est com-

plète (étant donné un excès de Na par rapport à Rh). Les phénomènes que l'on observe dans l'action des sulfures alcalins sur les solutions neutres de rhodium s'expliquent donc tout naturellement de la façon suivante. Dans les solutions très concentrées, il n'y a pas de précipité immédiat, parce que le minimum de dilution que l'on puisse atteindre à cause de la solubilité respective des sels est de $32^{éq}$ d'eau pour $1^{éq}$ de NaS et que dans ces conditions le monosulfure est déjà dissocié complètement (1) en soude et en sulfhydrate de sulfure alcalin; or la soude libre redissout tout d'abord le précipité d'oxyde primitivement formé, et c'est sur cette dissolution que le sulfhydrate de sulfure alcalin réagit ensuite pour donner au bout de très peu d'instants un sulfosel.

Dans les solutions plus étendues, une partie seulement de l'oxyde précipité est redissoute : c'est sur elle que réagit le sulfhydrate de sulfure alcalin en la précipitant à l'état de sulfure; une nouvelle quantité entre en dissolution dans l'alcali, est transformée à son tour, et ainsi de suite.

Enfin, dans les solutions amenées à un degré de dilution tel que l'alcali ne redissolve plus le sesquioxyde de rhodium, celui-ci se sépare en vertu de son insolubilité, et, pour le transformer en sesquisulfure, il faudrait le chauffer en vase clos au milieu du liquide qui lui a donné naissance en agitant constamment le mélange; l'hydrogène sulfuré réagirait alors sur lui comme sur un autre oxyde insoluble.

On peut utiliser cette réaction comme expérience de cours pour démontrer la dissociation du monosulfure alcalin en alcali libre et en sulfhydrate de sulfure, puisque la couleur du sulfure et celle de l'oxyde sont très différentes.

Il résulte encore de là cette conséquence, que l'action

(1) Sabatier, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXII, p. 46.

des sulfures alcalins ne peut être employée pour préparer le sesquisulfure de rhodium : en effet, dans les dissolutions concentrées, le sesquisulfure est accompagné de sulfure alcalin ; dans les dissolutions très étendues, il est souillé de sesquioxyde de rhodium non transformé, accompagné lui-même d'oxyde alcalin.

Le monosulfure de potassium donne lieu à des phénomènes entièrement semblables.

Enfin, pour terminer cette étude sur les sulfures doubles, je dois signaler un écueil analytique contre lequel il faut se mettre en garde lorsqu'on veut séparer par le sulfhydrate d'ammoniaque le sesquisulfure de rhodium d'avec les sulfures, tels que les sulfures d'or, d'antimoine, d'arsenic, le protosulfure et le bisulfure d'étain, lesquels sont solubles dans les sulfures ammoniacaux ou alcalins, tandis que le sesquisulfure de rhodium ne l'est pas. A la faveur des sulfures de ces métaux, soit en vertu d'un phénomène d'entraînement si commun en analyse, soit par suite de la formation d'un sulfure double soluble dans ces conditions, le sesquisulfure de rhodium se dissout, en quantité faible il est vrai, mais en quantité d'autant plus notable qu'il est en présence d'une masse plus considérable de ces corps. Aussi les alliages de ces métaux avec le rhodium doivent-ils être analysés par les méthodes spéciales données par Sainte-Claire Deville et Debray. Il se passe là un phénomène analogue à celui que M. Riban (1) a signalé relativement aux sulfures de platine qui entrent en dissolution dans les sulfures alcalins lorsqu'ils sont formés en présence des sulfures d'or, d'étain, d'arsenic, d'antimoine, c'est-à-dire des métaux dont les sulfures sont solubles dans les sulfures alcalins.

(1) RIBAN, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVIII, p. 241.

CHAPITRE IV.

SULFATE NEUTRE ET SULFATE BASIQUE DE RHODIUM.

§ I. — Sulfate neutre de sesquioxyde de rhodium.

Les procédés de préparation du sulfate de sesquioxyde de rhodium sont connus. Je m'arrêterai seulement aux propriétés de ce sel et aux conditions de température nécessaires pour enlever au sel neutre, sans le décomposer, l'excès d'acide provenant de sa préparation.

Berzélius a décrit ce sulfate comme une poudre amorphe, d'un brun foncé, hygrométrique, qui serait très soluble dans l'eau, mais qui, après avoir été chauffée fortement, ne s'y dissoudrait plus qu'avec beaucoup de difficulté. Il est probable que le sulfate qu'il avait obtenu était incomplètement privé de l'excès d'acide sulfurique employé à la préparation. Il a décrit également un sulfate d'oxydule de rhodium provenant de la calcination du sulfate de sesquioxyde ; il est presque certain que c'était un sulfate partiellement décomposé par la chaleur ou bien un de ces sous-sulfates obtenus par Debray dans l'extraction du rhodium des résidus de la mine de platine. Quant à la poudre blanche tirant sur le jaune que Claus (1) a décrite comme le sulfate normal, et à laquelle il donne pour formule $Rh^2O^3, 3SO^3, 12HO$, j'ai lieu de croire que c'était un mélange qui renfermait un sous-sulfate analogue à celui que je décrirai plus loin, ayant pris naissance à la suite des lavages qu'il lui faisait subir, sous-sulfate accompagné d'eau et d'acide sulfurique provenant d'une dessiccation incomplète.

Préparation. — La dissolution de sulfate de sesquioxyde de rhodium renfermant un excès d'acide sulfurique est évaporée d'abord à feu nu jusqu'à consistance sirupeuse, puis dans une étuve à vapeur de soufre, c'est-à-dire à une

(1) CLAUS, *N. Petersb. Akad. Bull.*, t. II, p. 181. — *J. für pr. Chem.*, t. LXXX, p. 282 et 308.

température qui ne dépasse pas 440°, jusqu'à dessiccation complète : on est certain de chasser ainsi tout l'excès d'acide sulfurique sans décomposer le sulfate.

Pour l'analyser, on le grille au rouge et on réduit par l'hydrogène le sesquioxyde ainsi obtenu : on a de la sorte le poids du métal. On peut évaluer l'acide sulfurique par différence, en tenant compte de l'oxygène combiné au métal. Comme vérification, je l'ai dosé à l'état de sulfate de baryte, après avoir fondu le sulfate avec du carbonate de potasse, traité la masse par l'eau, et précipité au moyen du chlorure de baryum la liqueur filtrée et acidulée par l'acide chlorhydrique.

		Trouvé.			Calculé.
		1.	2.	3.	
Rh^2	104,00	41,77	41,91	41,72	41,93
O^3	24,00	»	»	»	9,67
$3SO^3$	120,00	48,24	48,30	48,27	48,40
$Rh^2O^3,3SO^3$	248,00				100,00

Propriétés. — Le sulfate neutre de sesquioxyde de rhodium est une poudre rouge brique, non hygrométrique, peu soluble dans l'eau et décomposable par un grand excès de ce liquide. Il commence à se décomposer au-dessus de 500°, en donnant du sesquioxyde et des produits mal définis dont j'ai parlé plus haut, lesquels ne sont que des mélanges de différents produits de décomposition. Sa dissolution dans l'eau se comporte vis-à-vis de la potasse, de la soude et des carbonates de ces bases comme les autres sels de rhodium solubles : l'ammoniaque, versée dans sa dissolution aussi neutre que possible et froide, en précipite un corps qui est un sous-sulfate ou un mélange d'oxyde et d'un sous-sulfate; ce sous-sulfate se décompose lorsqu'on le fait bouillir avec un excès d'ammoniaque, en donnant le sesquioxyde. Un grand excès d'un sel ammo-

niacal empêche la précipitation du sesquioxyde par l'ammoniaque.

On pouvait supposer que, par analogie avec les autres sulfates de sesquioxydes, le sulfate de rhodium devait former des aluns. La dissolution de sulfate aussi neutre que possible a été additionnée de la quantité théorique de sulfate de potasse et évaporée ; n'ayant pas obtenu de cristaux, j'ai essayé d'amorcer la cristallisation avec différents aluns à base de potasse, mais sans aucun résultat.

Les essais tentés avec le sulfate de soude et le sulfate d'ammoniaque ont été pareillement négatifs.

J'ai alors évaporé la dissolution des deux sulfates et chauffé le résidu à 440° jusqu'à évaporation complète de l'eau et de l'excès d'acide, dans l'espoir de former une sorte d'alunite; mais cette poudre, lessivée par l'eau, se comporte absolument comme le ferait un mélange de sulfate de rhodium et de sulfate de potasse calciné.

Je crois donc que l'on doit considérer comme des mélanges et non comme des sulfates doubles en proportions définies : le sulfate double de rhodium et de potassium soluble et incristallisable de Claus (1), obtenu en évaporant à sec le mélange des deux sulfates dissous ; les corps qui résultent de l'attaque du rhodium par le bisulfate de soude ou de potasse ; ainsi que le sulfate double insoluble

$$Rh^2O^3, 3SO^3, 3KOSO^3$$

préparé par Claus (1) et résultant de la destruction du cyanure double de rhodium et de potassium sous l'influence d'une ébullition prolongée avec l'acide sulfurique concentré ; et enfin le sulfate double de rhodium et de sodium que Bunsen (2) obtenait en détruisant par l'acide sulfurique concentré et chaud le sulfite double de rhodium et de

(1) Claus, *N. Petersb. Akad. Bull.*, t. II, p. 182. — *J. für pr. Chem.*, t. LXXX, p. 282 et p. 309 à 313.

(2) Bunsen, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVI, p. 265.

sodium, sulfite double sur la précipitation duquel il basait son procédé de séparation du rhodium d'avec l'iridium.

§ II. — Sulfate basique de rhodium.

Lorsqu'on traite soit à froid, soit à 100°, le sulfate de sesquioxyde de rhodium par une quantité d'eau qui ne dépasse pas $16^{éq}$ d'eau pour $1^{éq}$ de sulfate, le sel s'hydrate en devenant gélatineux et en augmentant considérablement de volume; puis il finit par se dissoudre en petite quantité. Le résidu insoluble, desséché à 440°, possède encore la composition du sel primitif. En répétant plusieurs fois cette opération avec les mêmes proportions relatives de sulfate et d'eau, on arrive à dissoudre la totalité du sulfate neutre.

Si l'on chauffe à 100° en vase clos le sulfate neutre avec des quantités d'eau plus considérables, on observe, en dosant dans la dissolution (1) l'acide sulfurique et le rhodium, que le rapport de l'acide au métal croît avec la proportion d'eau employée, indice d'une décomposition progressive du sel en acide sulfurique libre et en un composé plus basique insoluble.

Enfin, si l'on fait bouillir à plusieurs reprises le sulfate

(1) Lorsqu'on verse du chlorure de baryum dans une dissolution de sulfate de rhodium, le sulfate de baryte formé entraîne une certaine quantité de rhodium qui, suivant la concentration des liqueurs, peut aller jusqu'à 6 pour 100 du poids du sulfate de baryte, et qui ne peut lui être enlevée en totalité, quoi qu'en ait dit Claus, par ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré. Voici comment il convient de tourner la difficulté : on précipite l'acide sulfurique par l'azotate de plomb. Le sulfate de plomb, lui aussi, entraîne du rhodium, mais on le lui enlève de la façon suivante : au moyen du carbonate d'ammoniaque, on le transforme en carbonate de plomb; celui-ci est traité par l'acide azotique étendu qui le dissout et laisse le rhodium comme résidu. Dans la dissolution filtrée, on précipite de nouveau le plomb par l'acide sulfurique; le sulfate de plomb, lavé à l'alcool et calciné, donne le poids d'acide sulfurique contenu dans la dissolution primitive de sulfate de rhodium.

neutre avec de grandes quantités d'eau, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se colorent plus sensiblement et ne présentent plus une réaction acide au tournesol, on obtient une poudre jaune citron, insoluble dans l'eau, qui est un sulfate basique.

Pour l'analyser, on le dessèche d'abord à 100°, puis à 440° dans une étuve à vapeur de soufre; ensuite on prend son poids et on le grille au rouge, puis on le réduit dans l'hydrogène; on a ainsi le poids du métal; on déduit le poids de l'acide sulfurique par différence, en tenant compte de l'oxygène qui entre dans la composition du sesquioxyde.

	1.	2.	3.
Rh.....	55,07	55,01	55,21
Rh^2O^3.....	67,77	67,70	67,95
SO^3 (par diff.)..	32,23	32,30	32,05

En divisant par leurs équivalents respectifs les nombres 67,77, 67,70, 67,95 qui représentent le sesquioxyde, et les nombres 32,23, 32,30, 32,05 qui représentent l'acide sulfurique, on trouve qu'ils sont dans les rapports moyens : $(Rh^2O^3)^{0,5290}\,(SO^3)^{0,805}$, c'est-à-dire très voisins de $(Rh^2O^3)^2\,(SO^3)^3$. On peut donc assigner à ce sulfate basique la formule $2(Rh^2O^3)\,3SO^3$ ou $Rh^2O^3, 3SO^3 + Rh^2O^3$.

CHAPITRE V.

OXALATES DOUBLES.

L'hydrate de sesquioxyde de rhodium récemment précipité se dissout facilement dans une solution concentrée d'acide oxalique; mais, par évaporation, le liquide n'abandonne qu'une matière amorphe, transparente, jaune foncé, qu'il m'a été impossible de faire cristalliser. Lorsque cette dissolution, que l'on peut considérer comme de l'oxalate de sesquioxyde de rhodium dissous, est évaporée en présence d'un oxalate neutre de potassium, de sodium ou

d'ammonium, elle donne naissance à des oxalates doubles bien cristallisés, formés par la combinaison des deux oxalates dans le rapport de 1^{mol} d'oxalate de rhodium pour 3^{mol} d'oxalate alcalin.

Ces sels doubles ont pour formule générale

$$(Rh^4O^6, 3C^4O^6)(C^4M^2O^8)^3 + nHO.$$

Ils sont analogues, par leur constitution, aux oxalates doubles du sesquioxyde de fer

$$(Fe^4O^6, 3C^4O^6)(C^4M^2O^8)^3 + nHO$$

ainsi qu'aux oxalates *bleus* du sesquioxde de chrome

$$(Cr^4O^6, 3C^4O^6)(C^4M^2O^8)^3 + nHO ;$$

mais il ne sont pas isomorphes avec eux.

On les obtient plus facilement : s'ils sont très solubles dans l'eau, en saturant par le sesquioxyde de rhodium une dissolution bouillante de l'oxalate acide correspondant ; s'ils sont peu solubles, en décomposant l'oxalate double de rhodium et de potassium par le chlorure correspondant à l'autre métal.

OXALATE DE RHODIUM ET DE POTASSIUM

$$(Rh^4O^6, 3C^4O^6)(C^4K^2O^8)^3, 18HO.$$

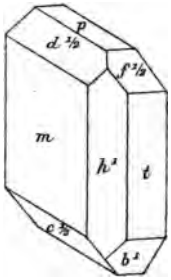
Préparation. — On le prépare en saturant une dissolution concentrée et bouillante d'oxalate acide de potasse par du sesquioxyde de rhodium récemment précipité du sesquichlorure hydraté au moyen de la potasse. La dissolution refroidie est filtrée et abandonnée à l'évaporation dans le vide sec.

Propriétés. — Ce sel se présente sous forme de beaux prismes tricliniques, d'un rouge grenat, dont je dois la détermination cristallographique à l'obligeance de M. Dufet, maître de Conférences à l'Ecole Normale.

Cristaux tricliniques.

Faces p, m, t, h^1, b^1, $c^{\frac{1}{2}}$, $d^{\frac{1}{2}}$, $f^{\frac{1}{2}}$, cristaux le plus souvent aplatis suivant m.

Fig. 2.



Angles dièdres des axes.

(a)	102. 4.20
(b)	87.14.30
(c)	112.35.30

Angles plans des axes.

(ab)	113°.48.20"
(bc)	104.17.20
(ca)	81.49.40

$a:b:c::0,969343:1,040301:1$

Angles fondamentaux.

mt (ant.)	93° 4'
pm (sur d)	76.49
$mc^{\frac{1}{2}}$	145.25

Angles fondamentaux.

pt (sur b)	84°.40'
$pf^{\frac{1}{2}}$	123.24

Ce sel est très soluble dans l'eau : lorsque la dissolution est très diluée, le sel se dissocie et il se précipite du sesquioxyde de rhodium ; lorsqu'elle est concentrée, elle ne donne

pas les réactions habituelles du rhodium; ainsi elle n'est pas précipitée par la potasse ou la soude, et l'hydrogène sulfuré en précipite incomplètement le rhodium, que la solution soit froide ou bouillante, alcaline ou acide. Pour que la cristallisation réussisse, la liqueur doit être rigoureusement neutre, sans quoi les cristaux seraient mélangés d'oxalate acide de potasse.

Analyse. — J'ai dû employer, pour analyser ces oxalates doubles, une méthode particulière; en effet, le rhodium et l'acide oxalique ne peuvent y être dosés exactement par les procédés ordinaires, leurs réactions respectives étant masquées pour la plupart; de plus ils ne perdent pas toute leur eau à 100°-105°, et, si on les chauffe plus haut, ils commencent à se décomposer. On y dose le carbone et l'hydrogène par les méthodes ordinaires de l'analyse élémentaire, après avoir préalablement mélangé la substance avec de l'acide tungstique anhydre. Pour doser le rhodium et le potassium, on grille la substance dans un courant d'oxygène au rouge naissant, on la réduit ensuite par l'hydrogène, puis on la traite par l'acide chlorhydrique étendu qui laisse le rhodium comme résidu et dissout le sel de potassium à l'état de chlorure; le rhodium est chauffé dans un courant d'hydrogène et pesé; quant à la dissolution, elle est évaporée à sec pour chasser l'excès d'acide chlorhydrique; on pèse le chlorure de potassium après l'avoir chauffé au rouge naissant dans un vase de platine, ou bien on le précipite par le nitrate d'argent et l'on calcule, par le poids du chlorure d'argent, le poids du chlorure de potassium et, par suite, celui du potassium.

Voici les chiffres de mes analyses :

	Trouvé.				Calculé pour $(Rh^4O^6, 3C^4O^6) + (C^4K^2O^4)^3 + 18HO$.
	1.	2.	3.	4.	
C^{24}...	12,870	12,840	12,900	»	12,71
Rh^4...	18,306	18,307	18,302	18,311	18,37
K^6....	20,994	21,001	21,005	20,950	20,67
18HO.	14,670	14,490	14,590	»	14,31

Les rapports moyens du quotient de chacun de ces nombres par les équivalents respectifs de chacun des corps sont représentés par $C^{24,2}H^{3,2}$ (ou $HO^{18,12}$) $Rh^4K^{6,08}$, ce qui prouve l'exactitude de la formule $(Rh^4O^6, 3C^4O^6)(C^4K^2O^8)^3, 18HO$.

OXALATE DE RHODIUM ET DE SODIUM

$(Rh^4O^6, 3C^4O^6)(C^4Na^2O^8)^3, 24HO$.

On le prépare comme l'oxalate de rhodium et de potassium, en employant l'oxalate acide de soude et le sesquioxyde de rhodium récemment précipité par la soude du sesquichlorure hydraté; on l'analyse comme le sel précédent :

	Trouvé.			Calculé pour $(Rh^4O^6, 3C^4O^6) + (C^4Na^2O^4)^3, +24HO$.
	1.	2.	3.	
C^{24}....	13,37	13,41	»	13,21
Rh^4...	19,17	19,56	19,23	19,08
Na^6...	13,03	13,15	12,91	12,66
$24HO$.	18,71	18,28	»	19,83

Il cristallise comme le sel de potassium correspondant en prismes rouge grenat; mais il est tellement efflorescent que, à peine exposé à l'air, les cristaux perdent leur transparence et ne se prêtent plus à des mesures cristallographiques exactes; les gros échantillons doivent même être conservés au sein de la liqueur qui leur a donné naissance. Cette grande solubilité et cette grande tendance à l'efflorescence expliquent la légère différence entre les chiffres de l'analyse et ceux de la théorie, différence en plus pour l'alcali et en moins pour l'eau. Les autres propriétés de ce sel sont les mêmes que celles du composé potassique.

OXALATE DE RHODIUM ET D'AMMONIUM

$(Rh^4O^6, 3C^4O^6)(C^4[AzH^4]^2O^8)^3, 18HO$.

On le prépare comme les deux sels précédents, au moyen de l'oxalate acide d'ammoniaque et du sesquioxyde de rho-

dium récemment précipité du sesquichlorure hydraté par la potasse (¹). On y dose le carbone, l'eau et le rhodium au moyen d'une analyse organique élémentaire effectuée dant un courant d'oxygène. Le résidu renfermé dans la nacelle est de l'oxyde que l'on réduit pour avoir le poids du métal ; les tubes à absorption donnent le poids du carbone et celui de l'eau ; quant à l'azote, on le dose en volume par le procédé Dumas.

	Trouvé.			Calculé pour $(Rh^4O^6, 3C^4O^6) + (C^4[AzH^4]^2O^8)^3, +18HO$.
	1.	2.	3.	
C^{24}.....	14,71	14,81	»	14,31
Rh^4.....	20,77	20,71	20,74	20,68
Az^6.....	8,81	8,88	»	8,35
18HO...	15,98	15,91	»	16,10

Ce sel cristallise en petits prismes rouge grenat analogues au sel de potassium ; il est soluble dans son poids d'eau chaude, et dans une fois et demie son poids d'eau froide.

OXALATE DE RHODIUM ET DE BARYUM.

$(Rh^4O^6, 3C^4O^6)(C^4Ba^2O^8)^3\ 12HO$.

On obtient ce sel par double décomposition entre un poids donné d'oxalate de rhodium et de potassium et une quantité insuffisante de chlorure de baryum. On verse la deuxième dissolution dans la première, qui doit être peu étendue ;

(¹) Si l'on emploie comme sel de rhodium le sesquichlorure exempt d'alcali, on doit éviter d'en précipiter le sesquioxyde par l'ammoniaque, parce que le chloramidure de rhodium, se formant même à froid, se précipite en même temps que le sesquioxyde à cause de son peu de solubilité à froid. On doit donc, dans le cas présent, employer des dissolutions étendues afin d'éviter autant que possible l'entraînement de la potasse dans le précipité, ou bien employer comme sel primitif le sulfate de sesquioxyde de rhodium, parce qu'alors, s'il se forme un sulfate basique, celui-ci n'est pas redissous par une dissolution d'oxalate acide d'ammoniaque.

il se forme un précipité que l'on recueille et que l'on reprend par l'eau bouillante pour séparer un peu d'oxalate de baryte, qui prend toujours naissance par suite de la dissociation du sel potassique sous l'influence de l'eau. L'oxalate de rhodium et de baryum cristallise par refroidissement de la solution filtrée bouillante.

On l'analyse comme le sel de potassium, excepté que, dans la dissolution acide de chlorure de baryum, on dose le baryum à l'état de sulfate de baryte :

	Trouvé.		Calculé pour $(Rh^4O^6, 3C^4O^6) + (C^4Ba^2O^8)^2, +12HO$.
	1.	2.	
C^{24}.....	11,60	11,71	11,47
Rh^4.....	16,31	16,87	16,56
Ba^6.....	33,24	33,10	32,78
12HO.....	8,41	8,38	8,60

Ce sel se présente sous forme de petits cristaux jaune orangé, un peu solubles dans l'eau bouillante, très peu solubles dans l'eau froide.

CONCLUSIONS.

I. J'ai repris l'étude des procédés employés jusqu'à présent pour préparer le sesquichlorure de rhodium anhydre. J'ai démontré que l'on obtenait : par l'action du chlore au rouge sombre sur le métal ou sur le sulfure, du sesquichlorure partiellement décomposé par la chaleur; par l'action de l'acide sulfurique sur les chlorures doubles, du sulfate de sesquioxyde; et enfin par l'action de la chaleur sur le sesquichlorure hydraté, du sesquioxyde et non du sesquichlorure.

J'ai donné le procédé de préparation du véritable sesquichlorure Rh^2Cl^3, et j'ai étudié l'action de la chaleur sur ce corps.

II. J'ai reproduit et analysé les différents chlorures doubles formés par le sesquichlorure de rhodium, et j'ai été amené à rejeter l'existence de plusieurs d'entre eux qui avaient été décrits avec des caractères vagues ou contradictoires.

III. J'ai obtenu un nouveau composé du rhodium, un chloronitrate $Rh^2Cl^3, 3AzH^4Cl, AzH^4OAzO^5$, et indiqué, à cause de la formation de ce corps, les précautions qu'il convient de prendre lorsqu'on veut séparer par voie humide le rhodium d'avec le platine et l'iridium.

IV. J'ai étudié le produit oxygéné qui prend naissance lorsqu'on chauffe à des températures élevées le rhodium au contact de l'air.

V. J'ai préparé, pour la première fois, par voie sèche, le sesquisulfure de rhodium anhydre Rh^2S^3, et j'ai fait voir, en étudiant sa décomposition aux températures élevées, que le prétendu protosulfure RhS ne devait pas être considéré comme un produit défini.

VI. J'ai précisé le rôle des influences diverses qui interviennent dans la précipitation des dissolutions de rhodium par l'acide sulfhydrique. J'ai démontré l'existence d'un sulfhydrate de sulfure $Rh^2S^3, 3HS$, établi les conditions dans lesquelles il prend naissance et celles dans lesquelles il faut se placer pour obtenir par voie humide le sesquisulfure Rh^2S^3.

VII. En analysant par une méthode indirecte le précipité qui prend naissance lorsqu'on traite le chlorure double de rhodium et de sodium par le monosulfure de sodium, j'ai été conduit à admettre l'existence d'un sulfosel $Rh^2S^3, 3NaS$, correspondant au sulfhydrate de sulfure $Rh^2S^3, 3HS$ et, comme lui, décomposable par l'eau.

VIII. J'ai donné les propriétés du sulfate de sesquioxyde de rhodium $Rh^2O^3, 3SO^3$ inexactement connues

jusqu'à présent, et décrit, en étudiant l'action de l'eau sur ce corps, un sulfate basique $(Rh^2O^3)^2\ (SO^3)^3$.

IX. J'ai obtenu toute une série nouvelle d'oxalates doubles analogues comme composition à ceux que forment le sesquioxyde de fer et le sesquioxyde de chrome, mais non isomorphes avec eux. Ils ont pour formule générale $(Rh^4O^6, 3C^4O^6)(C^4M^2O^8)^3 + n\,HO$. Voici ceux que j'ai préparés :

$(Rh^4O^6, 3C^4O^6)(C^4K^2O^8)^3$, 18 HO,
$(Rh^4O^6, 3C^4O^6)(C^4Na^2O^8)^3$, 24 HO,
$(Rh^4O^6, 3C^4O^6)(C^4[AzH^4]^2O^8)^3$, 18 HO,
$(Rh^4O^6, 3C^4O^6)(C^4Ba^2O^8)^3$, 12 HO.

X. En résumé, bien que le rhodium se différencie des métaux tels que l'aluminium, le fer, le chrome, parce qu'il ne forme pas, autant du moins qu'on en puisse préjuger jusqu'à présent, de corps comparables aux aluns, il s'en rapproche néanmoins par un certain nombre de caractères communs tels que : un sesquichlorure et des chlorures doubles, un sesquioxyde et des sels de sesquioxyde, un sesquisulfure et des sulfures doubles, une série régulière d'oxalates doubles, et enfin un chloramidure qui le rapproche plus particulièrement du chrome.

On peut donc, à ce point de vue, le considérer comme l'analogue du chrome parmi ces métaux que l'on a réunis sous le nom de *métaux du groupe du platine,* métaux à côté desquels on l'avait placé jusqu'à présent, à cause d'un certain nombre de propriétés physiques bien caractérisées.

LE SPECTRE INVISIBLE DU SOLEIL ET DE LA LUNE (1);

PAR M. S.-P. LANGLEY.

TRADUIT PAR M. CHARLES BAYE.

Le travail suivant est le résultat de recherches faites à l'observatoire d'Alleghany; mais il est juste de faire remarquer d'abord que l'ensemble des appareils employés est dû à la libéralité d'un citoyen de Pittsburg, qui a désiré garder l'anonyme.

Ce rapport est le résumé d'un Mémoire qui va paraître prochainement dans le quatrième volume des publications de l'Académie des Sciences des États-Unis et auquel, pour plus de détails, nous renvoyons le lecteur.

Depuis que l'auteur a commencé à étudier (2) l'infra-rouge du spectre solaire, sur une étendue d'environ trois microns, il a considéré comme probable, par analogie, l'existence d'une chaleur solaire, de longueurs d'onde encore plus grandes. Néanmoins, ce n'est que récemment qu'il lui a été possible de la démontrer expérimentalement, de sorte qu'il était dans l'indécision, soit pour affirmer que de telles ondes pussent être émises par le Soleil, après absorption par sa propre atmosphère, soit pour admettre qu'elles existassent antérieurement à l'absorption par l'atmosphère de la Terre et que l'action de cette dernière ne leur permît pas d'arriver jusqu'à nous.

Au-dessous du point $2^{\mu},8$, où s'arrêtent les cartes publiées en 1882 et 1883, on avait reconnu, à cette époque, qu'il existait des indications faibles, ou, pour parler plus exactement, douteuses, de l'énergie solaire. Ce doute était

(1) *The American Journal of Science*, 3e série, t. XXXVI, n° 216; décembre 1888.

(2) *Comptes rendus de l'Institut de France*, 11 septembre 1882.

dû, en partie, à l'extrême faiblesse de la chaleur elle-même dans cette région, en partie, à l'insuffisance de nos appareils d'expérimentation ordinaires, puisque le verre de nos prismes absorbait cette chaleur, tout en transmettant, comme nous l'avons reconnu, la plus grande partie de la chaleur invisible, alors connue, du Soleil ; aucun fabricant n'était en mesure de remplacer le verre de ces prismes par du cristal de roche ; mais ce doute provenait surtout d'une difficulté d'un genre moins familier, qui est cependant très importante et exige toute l'attention du lecteur. La voici : dans le cas même où l'on pouvait constater l'existence d'une chaleur invisible, si faible qu'elle fût, il n'y avait aucun moyen de déterminer si elle était réellement due à la partie du spectre où on la trouvait, ou à une chaleur invisible, parasite, d'une nature plus réfrangible, détournée de sa place dans le haut du spectre par les défectuosités inévitables de l'appareil spectroscopique.

En 1884 et 1885, en étudiant le spectre invisible, du côté de la *Lune* éclairé par le Soleil, nous avons trouvé qu'il y avait, dans cette région, de la chaleur d'une origine extra-terrestre quelconque, chaleur dont l'énorme longueur d'onde était comparable à celle de la chaleur radiante émise notamment par la glace, sur laquelle aussi nous avons expérimenté. Cette chaleur était parfaitement distincte de la chaleur solaire réfléchie, qui est d'une réfrangibilité plus grande et qui occupait sa place particulière dans le spectre, car nos expériences démontraient que cette chaleur provenait évidemment, non de réflexion, mais du rayonnement d'une surface à basse température. Toutefois, la principale anomalie était que, tandis que nous avions ainsi reconnu définitivement ce genre de radiations, dans le spectre calorifique extrêmement faible de la Lune, nous n'avions pas encore fait de constatation analogue pour le spectre, bien plus énergique, du Soleil ; ou, pour me servir des termes que j'ai employés à cette époque, *il semble*

qu'ici nous ayons de la chaleur lunaire, à bien plus petite longueur d'onde que la chaleur solaire.

Je ne veux pas dire pour cela (il faut bien le remarquer) que la chaleur du Soleil soit ici inférieure à celle de la Lune, mais qu'il est plus difficile de reconnaître ce qu'il en est.

Il n'est pas aisé de donner une idée exacte de la difficulté des observations qui conduisent à ce résultat en apparence paradoxal; cela tient particulièrement à ce que les physiciens n'ont pas jusqu'à présent poussé leurs recherches de ce côté et, en outre, à ce que les obstacles s'opposant à ce genre de recherches sont eux-mêmes d'une espèce à laquelle on n'est pas accoutumé.

Je vais procéder par analogie, espérant que ce sera la meilleure manière de donner une idée de ces difficultés. Tous les spectroscopistes savent combien il est difficile de voir les raies au-dessous de A, et même que la raie A elle-même, quoique très large, n'est pas une chose facile à voir, sans des précautions spéciales.

Cela provient, non seulement de ce que la lumière rouge très foncée, qui se trouve ici, affecte peu les yeux, comme la lumière du fer au rouge sombre, mais surtout à ce que la lumière jaune et orangée existe en quantité relativement énorme dans les parties avoisinantes du spectre visible, et à ce que les portions irrégulièrement diffusées et réfléchies de cette lumière réapparaissent dans des régions auxquelles elles n'appartiennent pas et dont elles éclipsent la radiation normale.

En outre, nous pouvons placer un verre coloré devant la fente et éliminer une grande partie de la lumière parasite; nous pouvons *voir* la lumière limitrophe qui entre, et permettre à ses effets de se produire dans une certaine mesure; mais, dans le cas actuel de la chaleur invisible de la région spectrale, bien plus éloignée, que nous allons décrire, toutes les radiations sont également visibles, les

faibles que nous voudrions étudier, et les parasites que nous voudrions éviter; il ne nous est donc permis, dans aucun cas, d'employer le verre, puisque cette substance est opaque à tous les rayons dont il s'agit maintenant. Si une personne, à laquelle le spectre visible serait familier, s'avisait d'essayer de distinguer, *les yeux fermés*, ces différents éléments de la radiation solaire, juste au-dessous de la raie A de Fraunhofer, et si elle s'efforçait, pendant qu'elle n'y voit pas clair, de dire quelle quantité de la radiation appartient légitimement à cette région et quelle quantité n'y appartient pas, cette personne se ferait une meilleure idée des difficultés spéciales à notre champ actuel d'investigation; cette idée néanmoins ne serait pas tout à fait exacte, puisque la radiation calorifique totale ici est moindre que la centième partie de la radiation au voisinage de la ligne A, que nous avons prise pour exemple.

Pour mieux faire comprendre cela, je dois présenter une observation, en anticipant un peu sur ce qui suit. Dans le spectre solaire, le maximum de chaleur, comme nous le savons, n'apparaît pas très loin du rouge, de sorte que la chaleur correspondant en général aux ondes courtes est considérable, et que la chaleur appartenant aux ondes moins courtes est sans importance; dans le spectre lunaire invisible, c'est l'inverse qui a lieu, car ici, à tout prendre, la chaleur solaire réfléchie, que l'on trouve dans la partie supérieure du spectre lunaire, est moindre que la chaleur provenant apparemment de rayonnement du sol même de la Lune, chaleur qui a une grande longueur d'onde et que nous avons trouvée dans la région extrême du spectre à l'étude duquel nous sommes encore en train de nous livrer. En d'autres termes, la chaleur du spectre solaire typique est maxima dans la longueur d'onde relativement courte; la chaleur du spectre lunaire typique est maxima dans les grandes longueurs d'onde. Il est certainement curieux que

cette qualité particulière de la chaleur soit plus facile à reconnaître dans un spectre lunaire que dans un spectre solaire, où elle existe à un degré relativement élevé; mais l'explication deviendra plus claire, si, reprenant notre exemple, nous continuons à comparer cette radiation lunaire invisible de grande longueur d'onde avec la lumière rouge sombre d'un morceau de fer chaud, à peine lumineux. Ce rouge foncé particulier s'aperçoit sans grande difficulté quand le fer est dans une chambre sombre. Il ne s'aperçoit jamais à la lumière du jour; cependant, il est d'une qualité qui, nous le savons théoriquement, doit exister en bien plus grande quantité dans la lumière du jour elle-même.

Isolons-le dans une certaine partie du spectre solaire; nous ne le verrons pas encore dans ce spectre, car alors il sera obscurci par la diffusion ou par la réflexion inévitables d'une partie de la brillante lumière avoisinante que le prisme devrait complètement éliminer, mais qu'il n'élimine pas (vu les défauts inévitables des instruments). Le fer au rouge sombre n'est pas accompagné de lumière blanche, et par conséquent son faible rouge sombre spécial s'aperçoit plus facilement que le rouge correspondant, bien plus intense, du spectre solaire.

J'espère qu'en passant maintenant au cas qui nous occupe, on verra clairement, grâce à cette analogie dans le cas de la lumière, comment il se fait qu'on ait reconnu plus tôt et plus facilement la chaleur la plus faible du spectre lunaire infra-rouge que la chaleur plus forte correspondante du spectre du Soleil.

On peut demander pourquoi on ne mettrait pas un prisme en avant de la fente, selon le procédé d'Helmholtz, puisqu'on ne parvient pas à éliminer, par l'emploi d'un verre absorbant, la lumière diffusée du spectre solaire infra-rouge.

Cela est pratiquement impossible ici (vu les conditions instrumentales que nous n'avons pas à expliquer ici), à

moins que l'on ne trouve quelque moyen de maintenir l'axe du spectro-bolomètre, soit immobile, soit toujours parallèle à lui-même, malgré le changement de direction des rayons provenant d'un tel prisme, ou un moyen de limiter automatiquement aux radiations qui nous occupent le genre de radiations à observer dans une partie quelconque du spectre. Après divers essais, j'ai adopté la disposition suivante, qui m'a donné d'excellents résultats. Son but immédiat est d'obvier aux difficultés que nous venons d'expliquer tout au long : c'est-à-dire d'éliminer la chaleur étrangère, qui reste après l'action ordinaire du prisme; mais on conçoit qu'elle peut aussi être employée pour la lumière.

Description de l'appareil éliminateur (voir *fig.* 1).

Soit NS une traverse reposant sur deux piliers et fixée à demeure dans le méridien. Soit AR une seconde traverse, mobile sur une table tournante, placée centralement au-dessous de NS. Le grand bolomètre décrit dans un précédent Mémoire est monté, mais non à demeure, sur AR et se meut circulairement avec lui. Le centre de son cercle gradué C est situé au-dessous du point P. Ses deux longs bras ne sont pas libres de se mouvoir comme d'habitude, mais sont forcés par des attaches mécaniques (qu'on ne voit pas ici) d'occuper les positions Pp, PD.

Deux grands prismes de 60°, de la même matière (sel gemme pur de la même mine), à faces travaillées avec le plus grand soin, sont placés, leurs angles réfringents égaux dans des directions opposées, l'un P à l'angle obtus, l'autre p à l'angle aigu du parallélogramme Pp Dc ; dans la construction mécanique, les sommets de tous les angles de ce dernier sont à pivots et reliés par des bras inflexibles, de sorte que (les deux prismes étant maintenus automatiquement dans la déviation minima par les attaches M, m) l'angle de déviation minima

cp P, pour le premier prisme, est nécessairement égal à

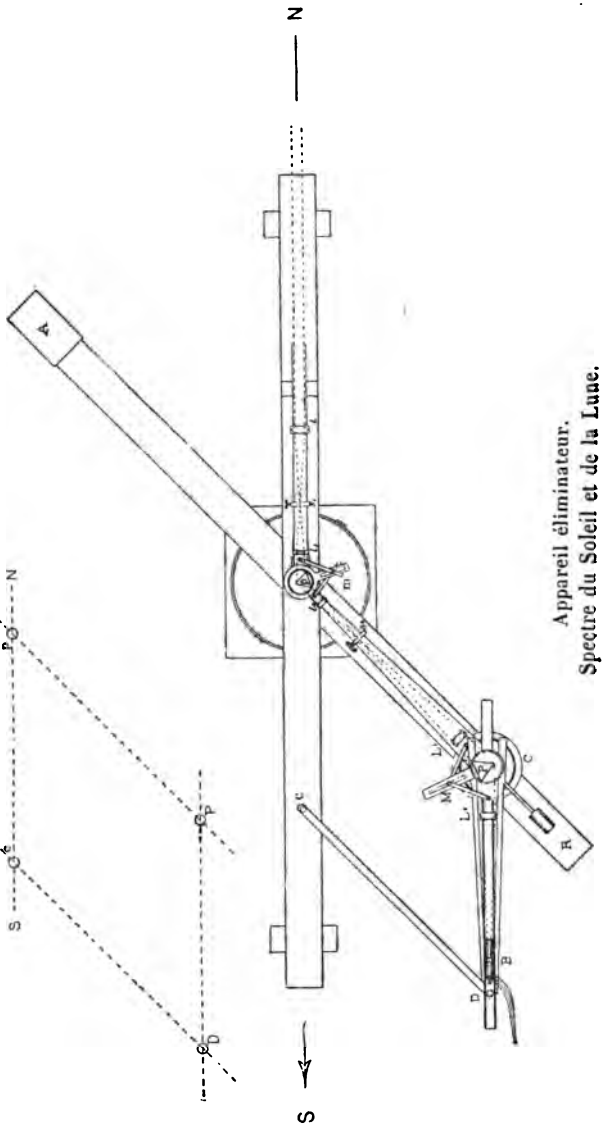
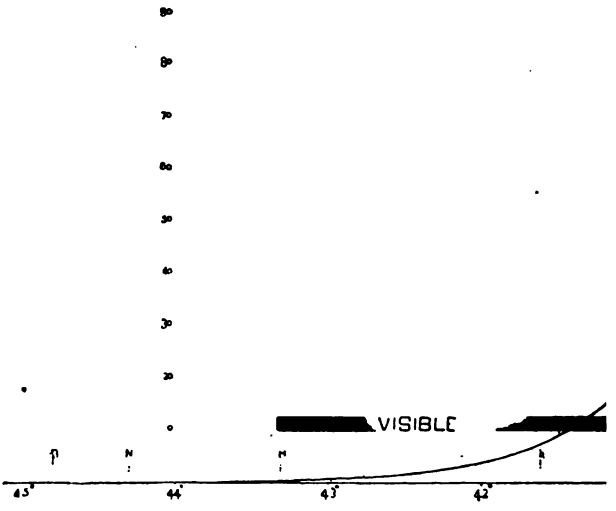


Fig. 1.

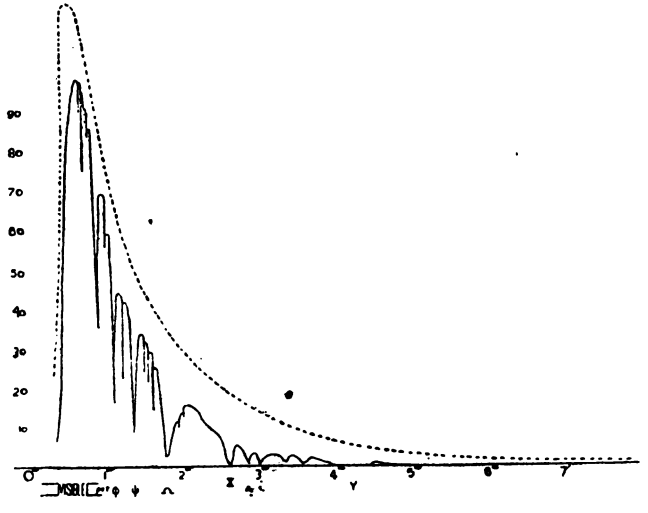
l'angle de déviation minima RPD, ou à l'angle égal PD*c*.

Que le pinceau de radiation solaire, réfléchi par un grand sidérostat, situé au nord et qu'on ne voit pas ici, vienne maintenant à passer de N vers S, en faisant mouvoir dans diverses positions la poutre AR, pivotant en p, tandis que NS reste fixé (p est, dans notre dessin, la projection d'une ligne verticale passant par le centre de la table tournante, ainsi que par la ligne médiane de NS et AR); alors, les rayons réfractés par le prisme p dans la direction de pP émergeront de P dans la direction PD et tomberont sur le bolomètre B. Une lentille condensatrice l forme l'image solaire sur la fente s_1 du premier spectroscope, consistant en un collimateur l_1, en un prisme p, et en une lentille l_2. Ce spectroscope produit un spectre sur la fente s_2 du second spectroscope. Ici pénètre un étroit pinceau, provenant du premier spectre et comprenant *seulement* les longueurs d'onde particulières qui tombent sur la largeur de s_2; à l'aide du second spectroscope, L_1PL_2, ce pinceau se développe en un spectre horizontal sur les deux côtés de B et sur B. Si nous faisons mouvoir AR, ce spectre se meut circulairement, au delà du fil vertical du bolomètre B, fil qui est situé dans le plan focal de ce spectre et est plongé dans les raies d'absorption successives, au fur et à mesure qu'elles défilent devant lui. La fonction du premier spectroscope (l, l_1, p, l_2) est uniquement d'éliminer les radiations étrangères et de ne présenter à la seconde fente s_2 que celles appartenant légitimement à la partie du spectre sur laquelle nous désirons faire nos recherches. Ces rayons purs passent dans la seconde fente, de la manière ordinaire, à l'aide du bolomètre linéaire qui se trouve en B et du cercle C, qui permet de lire à 10″ d'arc près.

L'objection à cet appareil est sa complexité, que cependant nous avons été incapable de diminuer avantageusement. Quoi qu'il en soit, nous sommes heureux de constater, par l'observation des raies de Fraunhofer, regardées à tra-

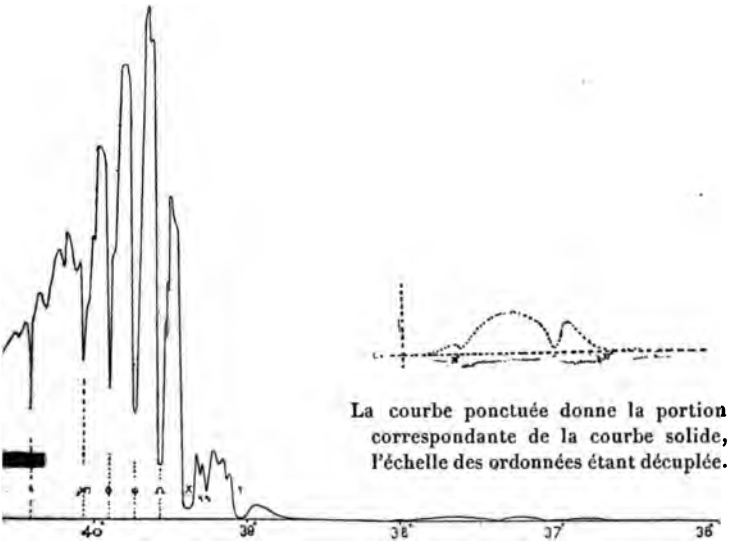


Distribution de l'énergie dans le spe
Obs



Spect

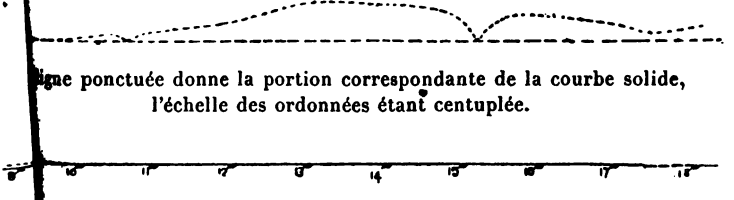
2 *a*



La courbe ponctuée donne la portion correspondante de la courbe solide, l'échelle des ordonnées étant décuplée.

prisme de 60°, en sel, à la température de 20°.
d'Allegheny.

2 *b*.



gne ponctuée donne la portion correspondante de la courbe solide, l'échelle des ordonnées étant centuplée.

tre normale.

vers l'ensemble du système (tout en sel), la perfection optique des surfaces de notre double système et l'exactitude de son fonctionnement automatique.

Résultats d'observation.

Avec cet appareil et l'appareil déjà décrit dans des Mémoires précédents, nous avons cherché l'extrémité infra-rouge du spectre solaire, d'abord sans résultat précis, puis avec des résultats que l'on comprendra mieux à l'aide des dessins ci-joints. La *fig.* 2*b* montre, à l'échelle normale, le spectre invisible de la chaleur solaire, récemment étudié, jusqu'à une longueur d'onde (estimée) de 18$^{\mu}$. La *fig.* 3*a* est une vue agrandie de la portion du spectre qui s'étend jusqu'à 5$^{\mu}$, et la *fig.* 3*b* est une interprétation photographique de cette dernière, obtenue automatiquement par un procédé spécial, pour présenter à peu près l'aspect que cette région offrirait probablement à un œil qui pourrait la voir.

Quelque immodérément long que puisse paraître notre nouveau graphique (*fig.* 2*b*), nous voyons que l'échelle n'en est pas moins très contractée, de sorte que le spectre visible tout entier est compris dans moins de 0^{pouce},2 ou (0^{cm},50799), étant vu par le bout gauche ou violet. Nous avons ensuite l'infra-rouge solaire, déjà décrit et s'étendant, comme cela a été démontré, jusqu'à 2$^{\mu}$,8; il comprend les grandes bandes d'absorption Φ, Ψ, Ω, précédemment étudiées avec des prismes de verre.

Le gros de la chaleur lunaire est situé surtout en dehors de la grande longueur d'onde, de 0^{mm},01, ou 10$^{\mu}$; avant de l'atteindre nous traversons une région comprise entre 5$^{\mu}$ et 11$^{\mu}$.

Dans cette région, dont la longueur dépasse un grand nombre de fois celle du spectre visible tout entier, la chaleur solaire semble, d'après nos moyens actuels pour la reconnaître, avoir été tout à fait absorbée, surtout, probablement, par notre atmosphère.

Néanmoins il conviendra, après avoir remarqué l'étendue de toute la région représentée (*fig.* 2*a*), de commencer notre description par la portion que représentent en détail les *fig.* 3*a* et 3*b*, auxquelles nous renvoyons le lecteur pour l'intelligence de ce qui va suivre.

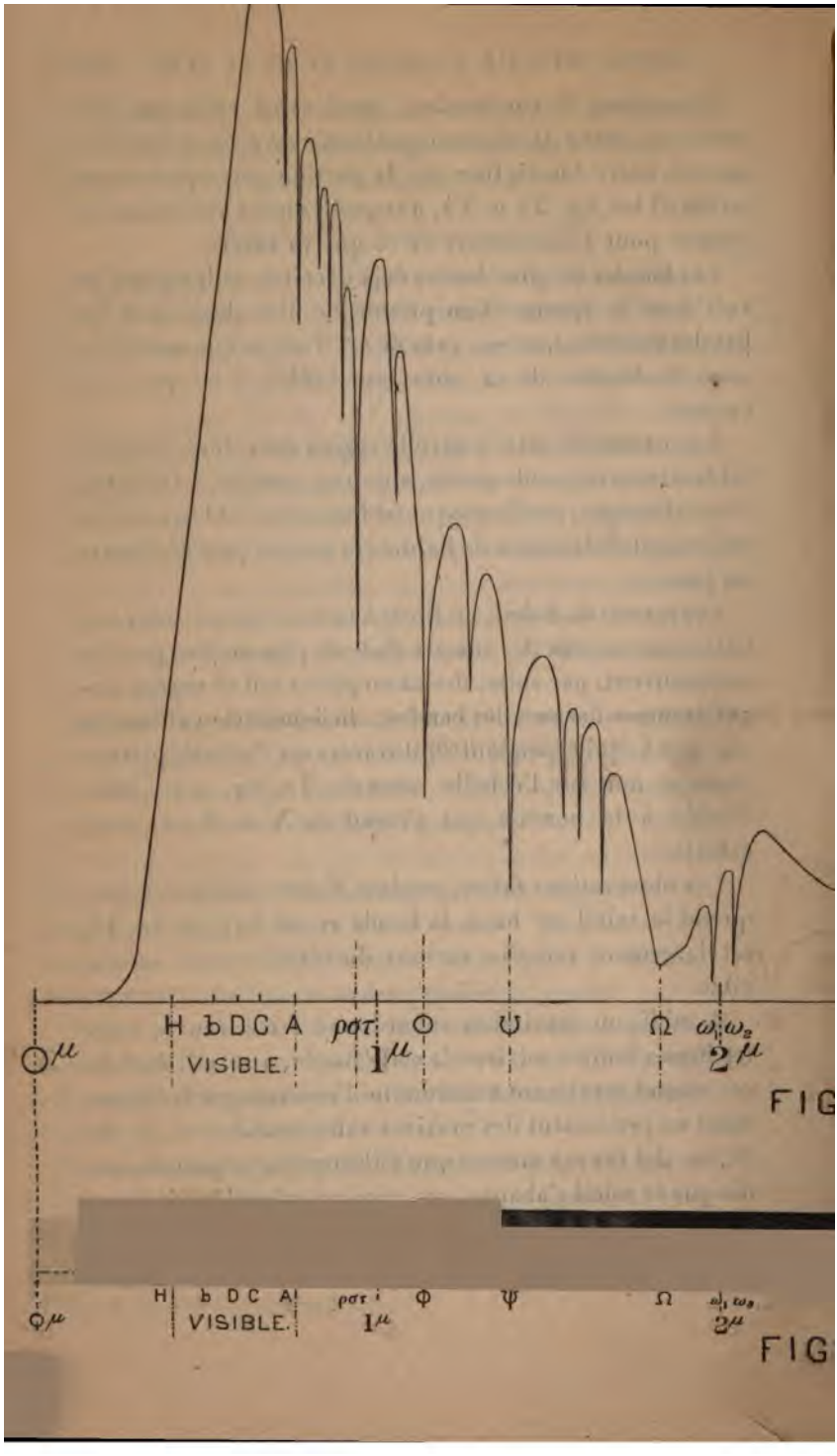
Les bandes les plus basses déjà décrites, telles qu'on les voit dans le spectre d'un prisme de flint-glass, sont les bandes étroites ω_1 et ω_2, près de 2^{μ}. Tout ce que nous donnons au-dessous de ce point est inédit, à ce que nous croyons.

Les bandes de cette nouvelle région sont dues, indubitablement, en grande partie, sinon en totalité, à l'absorption tellurique, et elles sont notablement variables, car elles dépendent de la saison de l'année et encore plus de l'heure du jour.

Les rayons du Soleil, au fur et à mesure que cet astre s'abaisse, traversent des masses d'air de plus en plus grandes et éprouvent, par suite, des absorptions qui changent singulièrement l'aspect des bandes, ainsi qu'on le voit sur les *fig.* 4 et 5, qui cependant sont tracées sur l'échelle prismatique et non sur l'échelle normale. La *fig.* 4 est identifiable à la portion qui s'étend de X en Y sur cette échelle.

Les observations faites pendant l'hiver indiquent que, quand le soleil est haut, la bande en $2^{\mu},64$ (*fig.* 3*a*, 3*b*) est largement remplie, surtout du côté le moins réfrangible.

A midi, un maximum subordonné a été trouvé, entre les basses limites solaires de cette bande, à $2^{\mu},94$; à $2^{\mu},80$ un second maximum subordonné l'accompagne fréquemment en produisant des maxima subordonnés à $2^{\mu},89$ et à $3^{\mu},02$. Au fur et à mesure que l'absorption augmente, tandis que le soleil s'abaisse, ces maxima subordonnés disparaissent en très grande partie, celui de $2^{\mu},80$ étant le premier à disparaître, aussi bien que le plus prompt à augmen-

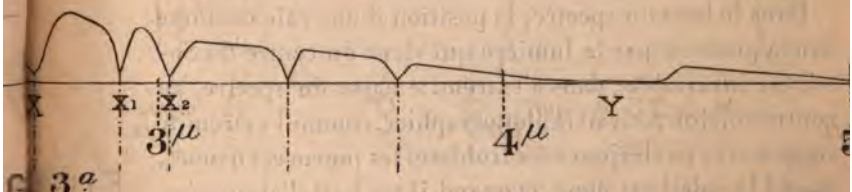


FIG

H b D C A ρστ Φ Ψ Ω ω ω₂
VISIBLE
0μ
1μ
2μ

FIG

normal jusqu'à 5$^{\mu}$, d'après les études faites à l'aide du bolomètre, en 1886, à l'observatoire d'Allegheny.



G. 3a.

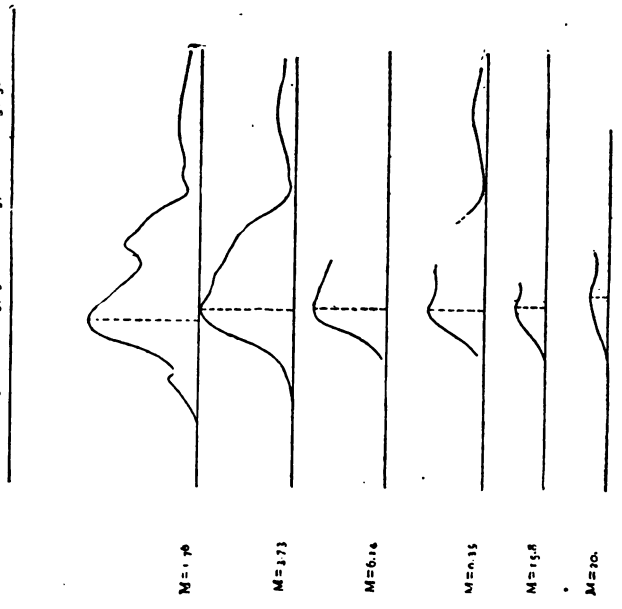
G. 3b.

ter, de sorte qu'à midi, par un jour froid, non seulement il dépasse le maximum de 2,94, mais même il commence à s'approcher de celui de 3^{μ},20; néanmoins, lorsque l'altitude du soleil est inférieure à 10°, la partie à peu près uniforme de la bande s'étend de 2^{μ},45 à 3^{μ},15 sans interruption. On soupçonne des bandes froides, plus petites, à 3^{μ},37 et à 3^{μ},69. On a la preuve de leur existence en examinant les courbes relatives au soleil haut et au soleil bas, données *fig.* 4. De 4^{μ},0 à 4^{μ},5, nous avons une autre région d'absorption presque complète, suivie d'un maximum à 4^{μ},6, au delà duquel s'étend la lacune la plus longue de toutes, de 5 à 11. La chaleur solaire, à travers toute la région de 5^{μ} à 11^{μ}, est probablement bien plus grande qu'il ne paraît ici, et, si l'on rétablissait les parties exclues par notre atmosphère, on trouverait probablement qu'une portion non insignifiante de la chaleur solaire gît dans cette région, car il faut se rappeler que, dans une certaine mesure, les maxima eux-mêmes sont indubitablement affectés d'une absorption linéaire; par conséquent, de ce qu'une partie du spectre paraît être presque entièrement transmise, nous ne pouvons pas conclure qu'il en soit nécessairement ainsi, et nous avons le droit de nous demander si cette chaleur, en traversant les couches supérieures de l'atmosphère, n'a pas déjà cédé une portion considérable de son énergie.

Dans le haut du spectre, la position d'une raie ou d'une bande produite par la lumière qui vient du centre du Soleil est invariable; dans l'extrémité basse du spectre, au contraire (si on pouvait la photographier, comme l'extrémité supérieure, par les journées froides et les journées chaudes, quand le soleil est élevé et quand il est bas), l'absorption semblerait augmenter, non pas symétriquement par rapport au centre de la bande, mais plus d'un côté que de l'autre, de façon à modifier considérablement la position de l'absorption maxima. Ceci paraît expliquer un fait curieux

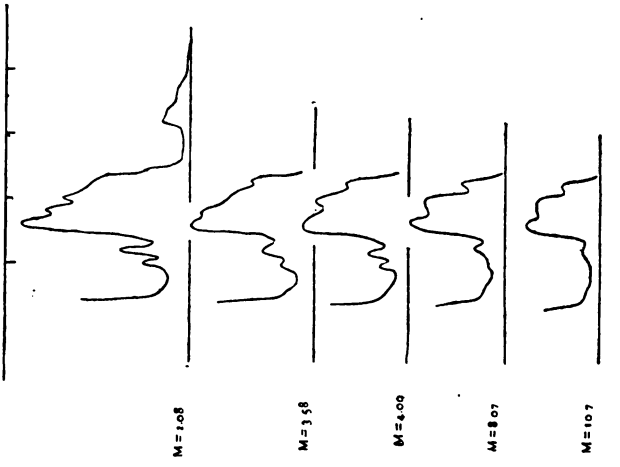
qu'on n'aurait pu prévoir en devançant l'observation :

Fig. 5.



Absorption et masse d'air.
Observatoire d'Allegheny, 19 février 1887.

Fig. 4.



Absorption et masse d'air.
Observatoire d'Allegheny, 22 janvier 1887.

c'est que, dans certaines conditions, les centres de ces

bandes et de ces lignes se déplacent sur une étendue considérable et que par suite leurs longueurs d'onde sont variables dans certaines limites.

Dans la plus grande partie du spectre visible, l'absorption se manifeste par des raies fines; les raies commencent déjà à s'agréger en une bande d'absorption, d'une certaine largeur, sur les frontières de l'infra-rouge (par exemple, la bande A, bien connue, de Fraunhofer; lorsqu'on descend dans la partie invisible, l'absorption paraît être représentée par des bandes de plus en plus larges, telles que Φ, Ψ, Ω (composées elles-mêmes de raies, probablement). Entre ces régions locales d'absorption presque totale, la chaleur, comme je l'avais déjà affirmé à plusieurs reprises et contrairement à ce que l'on croyait autrefois, continue à être apparemment transmise plus facilement que celle de la partie visible. Ces bandes se sont élargies et de plus en plus rapprochées, au fur et à mesure que nous avons descendu le spectre visible pour arriver jusqu'au-dessous du point où l'ancienne carte finissait; enfin, à une faible distance au-dessous de 5μ, elles semblent se confondre, au point de vue pratique, en une bande froide presque illimitée.

Faisons-le observer : nous n'affirmons pas que même ici l'absorption soit absolument totale, et en réalité on peut toujours constater une faible chaleur sur toute cette étendue. L'emploi du système éliminateur montre que cette chaleur est factice, du moins en grande partie; des recherches ultérieures démontreront peut-être, nous admettons cette possibilité, qu'elle ne l'est pas entièrement.

Revenons à la *fig.* 2*b*. Nous trouverons, au-dessous de 10μ, que les effets produits dépendent de la saison et de l'heure, comme dans la partie au-dessus de 5μ. A 10μ,2, des observations faites pendant l'automne ont à peine montré de légères traces de chaleur, et il en a été de même par le temps très humide de l'hiver dernier (de 1887); mais, pendant quelques jours, lorsque la température fut descendue au-dessous de 0° C., on trouva en ce

point un maximum notable, suivi d'un minimum à $10^{\mu},7$.

La hauteur de ce maximum, relativement au maximum principal qui se trouve dans cette région, vers 13^{μ}, paraît se rattacher aux variations que la température fait subir à la composition de l'air. Le jour le plus froid, à midi (la température étant, en ce moment, — 6°, 7 C.), le déplacement, pour $\lambda = 10^{\mu},2$, fut à peu près la moitié du déplacement pour 13^{μ}; mais, d'autres jours, la température étant voisine de 0° C., le déplacement de $10^{\mu},2$ ne dépassa pas le quart de celui de 13^{μ}, tandis que, à des températures au-dessus de + 10° C., le déplacement ne fut pas appréciable.

C'est dans cette région voisine de 13^{μ} ou de 14^{μ}, c'est-à-dire sur vingt fois la longueur du spectre visible au-dessous d'elle, que nous avons trouvé le maximum du spectre calorifique de la Lune, et c'est ici que nous avons entrevu pour la première fois, mais en quantités trop faibles pour pouvoir être appréciées par les moyens employés jusqu'à présent, une radiation solaire, dont la grande longueur d'onde correspondait à cette radiation lunaire spéciale.

J'ai déjà parlé de la petitesse de cette radiation; pour mieux faire comprendre l'extrême petitesse de cette radiation presque impossible à reconnaître, je dirai que, sur ce graphique, à l'échelle qui a été employée pour les ordonnées, dans le tracé de la courbe depuis 0^{μ} jusqu'à 5^{μ}, il n'apparaît aucune trace de chaleur au-dessous de 5^{μ}, pas même au maximum près de 13^{μ} et de 14^{μ}; car, bien que le bolomètre accuse de la chaleur, l'ordonnée la plus élevée qui représenterait cette chaleur, dans notre dessin, n'a pas une longueur égale à l'*épaisseur* de la mince ligne noire qui représente l'axe des abscisses. J'ai donc été obligé ici de la montrer à part, au moyen d'une ligne ponctuée dont les ordonnées sont 100 fois celles du reste du spectre. Les points de minima dans cette courbe correspondent à des bandes d'absorption que nous avons directement observées; du reste, dans un travail indépendant de celui-ci, nous

avons constaté l'existence de ces bandes dans notre atmosphère, en étudiant les radiations d'une surface de cuivre, de 1^{mq}, à la température de l'eau bouillante, cette surface de cuivre étant placée à une distance de 100^{m} d'un bolomètre. (On trouvera la description de cette recherche dans un Mémoire supplémentaire, qui sera donné ailleurs.)

La principale chaleur lunaire se trouve donc, sur notre spectre, en un point qui correspond aux radiations maxima glace fondante, mais sa quantité maxima est probablement moindre que 1 pour 100 de la chaleur solaire correspondante, qui, comme nous venons de le trouver, est elle-même si petite! Si nous parvenons à découvrir la chaleur lunaire dans ces circonstances, c'est grâce à ce que nous pouvons employer, pour cela, des miroirs et des lentilles à très court foyer, qui la condensent en un spectre très court et relativement chaud.

Il n'y a pas à craindre qu'elles diffusent de la chaleur étrangère, puisqu'il n'en existe pas en quantité appréciable. Dans le cas du Soleil, il nous faut employer un système optique entièrement différent, formant un spectre bien plus long. On comprendra facilement que ces moyens, qui nous permettent de déterminer ici la position des maxima solaire et lunaire, ne sont pas favorables à une détermination des quantités relatives de chaleur, reçues du Soleil et de la Lune, dans des conditions si différentes.

Tout ce que nous pouvons dire, c'est que ces proportions sont elles-mêmes totalement différentes de ce qu'elles sont dans le spectre visible, où la *lumière* solaire, comme tout le monde le sait, est à peu près cinq cent mille fois la lumière de la Lune.

Il est probable que la chaleur solaire reçue dans *cette* partie du spectre est moindre que cinq cents fois la chaleur lunaire; mais on ne peut déterminer la proportion réelle que très grossièrement par nos moyens actuels.

Pour permettre d'établir une comparaison avec les spec-

tres de « chaleur » donnés dans un précédent Mémoire, nous pouvons noter que quelques-unes des longueurs d'onde émanées de la glace se retrouvent dans le spectre solaire; par conséquent (étant donné le fait, maintenant établi, que les *proportions* de chaleur, à des parties semblables des spectres de deux corps également chauds, sont des fonctions de la longueur d'onde), nous n'avons pas à nous étonner d'avoir constaté aussi que cette partie du spectre du Soleil n'est pas incomparablement plus chaude que la partie correspondante du spectre de la glace.

On peut demander si, après tout, il y a certitude sur le caractère de si petites quantités de chaleur, en présence de la chaleur réfléchie et de la chaleur diffuse émanant du haut du spectre, vu la possibilité de quelque défaut dans la disposition minutieuse du système éliminateur, défaut dont rien ne nous avertirait, car tout ce que nous étudions maintenant est invisible. Je puis répliquer que nous avons récemment trouvé un admirable moyen de contrôler l'efficacité de nos systèmes optiques, dans la façon dont se comporte le noir de fumée, cette substance bien connue, que tous les physiciens appliquent sur les thermomètres, les piles thermo-électriques et les bolomètres.

Tout le monde sait, sans doute, que, contrairement à ce qu'on pensait, elle n'est pas absolument dépourvue de pouvoir sélecteur et qu'elle a une tendance à transmettre l'infra-rouge plus librement que le spectre visible; néanmoins, le fait que je vais énoncer pourra paraître surprenant : c'est que, quand une plaque de sel gemme est recouverte d'une couche de noir de fumée assez épaisse pour transmettre moins de 1 pour 100 de la lumière blanche ordinaire, ce noir de fumée transmet environ 90 pour 100 des radiations appartenant à ces longueurs d'onde extrêmes. En d'autres termes, il est devenu un corps transparent pour les rayons de cette longueur d'onde, tandis qu'il exerce une absorption d'un degré intermédiaire sur des rayons intermédiaires, de sorte que l'on peut reconnaître

ces derniers d'après la quantité de ces rayons absorbés par le noir de fumée.

Nous avons donné la présente étude, non seulement pour tracer de nouvelles raies et de nouvelles bandes dans la région comprise entre 3^{μ} et 5^{μ}, mais aussi pour vérifier l'existence d'une quantité de chaleur, absolument infinitésimale, à de plus grandes longueurs d'onde. Nous avons apporté de grands soins à cette étude, non pas tant en raison de sa propre importance qu'en raison des conclusions à en déduire; car, s'il est vrai que, dans cette région spectrale extrême, correspondant à des températures bien inférieures au point d'ébullition de l'eau et même au point de fusion de la glace, la quantité de chaleur solaire est insignifiante, il n'en est pas moins vrai que le fait de son existence a une signification très intéressante pour le météorologiste; c'est évidemment ici à des températures au-dessous de 100° C. que se trouvent les rayons auxquels sont dues les radiations nocturnes, aussi bien que les radiations diurnes, du sol de notre planète.

Nous ferons observer que, si de tels rayons peuvent entrer dans l'air en venant du soleil, ils peuvent sortir même d'un sol glacé (et, à plus forte raison, d'un sol ordinaire). Il semble donc que l'atmosphère n'est pas imperméable aux radiations d'un sol glacé. Il s'échapperait donc de la chaleur, serait-ce même en très petite quantité, de la surface de la zone arctique, non seulement par transport, mais encore par radiation directe à travers l'atmosphère, vers l'espace. C'est par l'étude de cette région spectrale que l'on pourra le mieux étudier des questions météorologiques d'un grand intérêt, sur lesquelles nous reviendrons dans un Mémoire ultérieur; j'ajouterai que, si le problème de la température lunaire ne nous intéressait pas, au point de vue de l'étude de la Physique céleste, nous trouverions encore d'autres problèmes fondés sur cette étude et d'une portée très pratique.

Quant au degré de certitude que l'on peut atteindre en

fixant la position de cette région dans le spectre, nous pouvons rappeler au lecteur que les vieilles formules de Cauchy et d'autres savants étant sans usage, comme nous l'avons montré, nous avons déjà entrepris une recherche (¹), dont l'objet est de déterminer les longueurs d'onde de cet ordre dans cette région. Nous avons déterminé toutes les longueurs d'onde au moyen de la courbe d'interpolation, construite d'après les observations de 1887, qui a été présentée à l'Académie, pendant sa session d'avril. On trouvera, dans ce Mémoire, toutes nos explications relatives au degré de confiance que méritent les valeurs assignées aux longueurs des ondes extrêmes dont il s'agit ici.

Si ces valeurs, comme nous le croyons, sont dignes de confiance, dans les limites indiquées par le travail auquel nous faisons allusion, les traces de chaleur lunaire (et peut-être de chaleur solaire) que nous avons mesurées sont plus grandes que celles présentées sur ce dessin, car les longueurs d'onde de cette chaleur dépassent $\frac{1}{50}$ de millimètre. Il n'est pas probable que, pour la plus réfrangible de cette chaleur extrêmement faible que nous décrivons ici en particulier, la longueur d'onde soit bien inférieure à 11^{μ}.

Nous avons maintenant, je pense, le droit de dire que nous connaissons probablement quelques-uns des principaux faits relatifs au spectre solaire, en ce qui concerne l'absorption terrestre.

Les voici sommairement :

De l'énergie solaire, telle que nous la recevons, il y en a tout au plus un quart qui soit visible, du moins sans précautions spéciales. Quant aux trois quarts restants, la partie de beaucoup la plus considérable de la chaleur reçue effectivement est située dans la région supérieure à $2^{\mu},8$,

(¹) *On hitherto unrecognised wave-lengths* (*The American journal of Science*, août 1885).

qui a déjà été décrite; mais, sans l'absorption terrestre, la chaleur dans la région au-dessous de $2^{\mu},8$ serait relativement d'autant plus grande qu'il est probable que *plus* des trois quarts de l'énergie solaire avant absorption sont invisibles.

C'est surtout par les raies telluriques de Fraunhofer que les effets de l'absorption terrestre se manifestent dans le spectre visible, de sorte que notre première impression, quand nous le regardons, est que le jeu de la lumière et de la couleur n'est interrompu que par les lignes accidentelles au moyen desquelles l'énergie solaire se fait connaître, par l'intermédiaire du sens de la vision. Au fur et à mesure que nous descendons dans ces parties inférieures de la région infra-rouge, nous trouvons que, d'une façon générale, la radiation paraît devenir de plus en plus transmissible par notre atmosphère (ce qui est directement en opposition avec ce que l'on croyait autrefois) : en effet, *les rayons chauds entre les raies* deviennent de plus en plus transmissibles, tandis que les raies elles-mêmes, quoique s'élargissant et se transformant en bandes d'absorption presque totale, n'ont cependant pas éteint les régions chaudes comprises entre elles, de sorte que, même à prendre ensemble les régions de transmission et d'absorption, il semble qu'en tout, ici, c'est-à-dire au-dessus de 3^{μ}, il y a proportionnellement plus de chaleur sombre transmise que de chaleur claire. Nous pouvons expliquer sommairement cette portion du spectre du Soleil après absorption, en disant que, si elle était visible, elle présenterait presque l'apparence de bandes lumineuses diffuses sur un champ foncé, à peu près comme celles que l'on voit dans les spectres stellaires du quatrième type.

L'accroissement de cette absorption dans l'atmosphère du Soleil paraît se faire du même côté que dans la nôtre, comme nous l'avons déjà fait observer; il serait donc intéressant de savoir s'il existe quelque chose d'analogue dans

le spectre solaire absolu, c'est-à-dire avant absorption dans l'atmosphère solaire; mais, jusqu'à présent, nous ne sommes pas en mesure de le déterminer.

Puisque, dans la partie du spectre que nous avons décrite ici et qui n'était pas encore connue, le même processus d'agrégation en régions d'absorption de plus en plus larges se continue jusqu'à ce que les régions de transmission intermédiaires disparaissent, l'ensemble, pour répéter une expression dont je me suis déjà servi dans un précédent Mémoire, semble devenir une bande froide continue, dans laquelle cependant nous avons trouvé un peu de chaleur perçant dans la partie au delà de 11$^{\mu}$.

Bref, donc, il nous est permis de dire que, pour un œil qui pourrait voir tout le spectre, visible et invisible, la partie lumineuse étant interrompue, nous le savons, par des raies sombres accidentelles, la partie inférieure jusqu'à 5$^{\mu}$ paraîtrait formée de bandes alternatives, foncées et sombres, et la partie au-dessous de 5$^{\mu}$ paraîtrait à peu près foncée, mais avec de faibles bandes « brillantes » par intervalles.

Pour conclure, ces nouvelles recherches étendent le spectre solaire connu depuis 3 microns jusque bien au delà de 18 microns, ce que l'on voit sur notre gravure; et, tout en confirmant que la chaleur solaire des grandes longueurs d'onde, qui nous arrive réellement, est en quantité négligeable, elles montrent, par le fait de l'existence de cette dernière en quantité, si petite qu'elle soit, que sans nier l'existence possible de chaleur solaire ayant, avant l'absorption, toutes les longueurs d'onde imaginables, on peut expliquer comment, singulière anomalie, nous sommes capables de découvrir de la chaleur lunaire dans des régions où précédemment nous ne pouvions pas découvrir de la chaleur solaire.

Au cours de ces recherches sur un problème de Physique solaire, nous avons entrevu le moyen de résoudre un problème de Météorologie, car elles ont ouvert à l'observation

la région du spectre, inconnue jusqu'à présent, dans laquelle on trouvera les radiations, non seulement de la Lune vers la Terre, mais encore du sol de la Terre vers l'espace, et dans laquelle on pourra ensuite étudier en détail ces radiations nocturnes et diurnes.

SUR LA SOLUBILITÉ DES SELS EN PRÉSENCE DES ACIDES, DES BASES ET DES SELS.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

SUR LES CHLORHYDRATES DE CHLORURES;

PAR M. ENGEL.

INTRODUCTION.

J'ai démontré dans un précédent Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XIII, p. 370) que l'acide chlorhydrique précipite la plupart des chlorures de leur solution aqueuse et que cette précipitation a lieu de telle sorte que le chlorure, en solution dans un même volume de liquide, diminue, en présence de l'acide chlorhydrique, d'une quantité correspondant sensiblement à un équivalent de chlorure pour chaque équivalent d'acide chlorhydrique ajouté.

Mais tous les chlorures ne sont pas précipités de leur solution par l'acide chlorhydrique. On sait, par exemple, que la solubilité du sublimé corrosif augmente au lieu de diminuer en présence d'acide chlorhydrique, et que cet acide dissout de notables proportions de chlorure cuivreux et de chlorure d'argent, sels complètement insolubles dans l'eau. La loi énoncée ci-dessus présente donc des exceptions.

D'autre part, même pour les chlorures précipitables par

l'acide chlorhydrique, cette loi n'est qu'une loi approchée. La somme des équivalents du sel et de l'acide est en effet d'abord plus faible, puis plus forte que ne l'indique la loi.

Lorsqu'on cherche à pénétrer le sens intime de ce dernier phénomène et à en trouver la véritable loi, on est amené tout naturellement à admettre que l'acide chlorhydrique peut agir de deux manières différentes et opposées sur la solution des chlorures, non seulement lorsqu'il s'agit de deux chlorures distincts, mais même, dans la plupart des cas, lorsqu'il s'agit d'un seul et même chlorure.

La possibilité de la succession des deux actions opposées de l'acide chlorhydrique sur la solution d'un même chlorure est mise hors de doute par l'examen de la solubilité des chlorures cuivrique et stanneux en présence de quantités croissantes d'acide chlorhydrique. Les courbes de solubilité de ces deux chlorures (p. 346 et 350) nous montrent que la solubilité diminue d'abord rapidement (d'un peu plus d'un équivalent pour chaque équivalent d'acide chlorhydrique), puis plus lentement, devient presque stationnaire, augmente ensuite d'abord lentement, puis plus rapidement, pour rester de nouveau presque sans changement, lorsqu'on approche de la saturation du liquide par l'acide chlorhydrique.

Ces deux courbes constituent de véritables schémas de l'action successive et opposée de l'acide chlorhydrique sur un même chlorure et permettent d'interpréter les divers cas qui se présentent pour les autres chlorures.

D'après cette interprétation, ce serait tantôt la première action, tantôt la seconde qui prédominerait; quelquefois cette dernière se manifesterait seule; d'autres fois enfin, on ne constaterait que la résultante des deux actions opposées. Dans chacun de ces cas, la courbe de solubilité ne correspondrait qu'à une partie plus ou moins grande des courbes plus complètes du chlorure cuivrique ou du chlorure stanneux.

La première de ces actions, celle en vertu de laquelle l'acide chlorhydrique précipite les chlorures de leur solution aqueuse, paraît être d'ordre purement physique et résulter de l'équilibre qui s'établit entre les attractions respectives que l'acide et le sel exercent sur l'eau. Elle interviendrait seule au début des diverses courbes de solubilité des chlorures en présence d'acide chlorhydrique, dont il a été fait mention dans le précédent Mémoire. Si elle continuait à se manifester seule et à l'exclusion de la seconde, la diminution de solubilité du chlorure serait représentée soit par la ligne droite qu'on obtient en prolongeant jusqu'à l'axe des abscisses la première partie presque rectiligne de la courbe, soit par une courbe analogue à celle du chlorure de baryum, par exemple.

Cette courbe nous montre en effet une diminution continue de la solubilité du chlorure de baryum, qui finit par devenir absolument nulle (1).

La deuxième action que l'acide chlorhydrique est susceptible d'exercer sur la solution des chlorures a pour effet, comme nous l'avons déjà vu, d'augmenter leur solubilité. Dans les cas étudiés dans le troisième Mémoire, elle ne se ferait sentir que lorsque la quantité d'acide chlorhydrique est déjà relativement grande. La dernière portion de la plupart des courbes ne serait, par suite, que la représentation graphique de la résultante de ces deux actions opposées. Cette deuxième action paraît être d'ordre chimique et avoir pour cause la formation, au sein du liquide, de combinaisons définies d'acide chlorhydrique avec les chlorures. J'ai pu, en effet, isoler et analyser plusieurs de ces combinaisons.

(1) La précipitation du chlorure de baryum par l'acide chlorhydrique est en effet si complète, que l'acide sulfurique peut ne plus déceler la présence du baryum dans le liquide. Il suffit, pour observer ce fait, de faire passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution de chlorure de baryum jusqu'à refus.

Le présent Mémoire a pour objet l'étude de cette seconde action de l'acide chlorhydrique sur les chlorures et celle des chlorhydrates de chlorures qui en résultent.

HISTORIQUE.

L'augmentation de solubilité que certains chlorures éprouvent sous l'influence de l'acide chlorhydrique n'a été étudiée d'une manière suivie que pour deux chlorures : le chlorure mercurique et le chlorure cuivreux. La courbe de solubilité du premier de ces chlorures a été tracée par M. Ditte (1); celle du second, par M. Le Chatelier (2). Je résumerai plus loin les résultats obtenus par ces savants.

Bischof (3) a remarqué que le chlorure de plomb est moins soluble dans l'eau aiguisée par l'acide chlorhydrique et que sa solubilité augmente en présence de quantités plus considérables d'acide.

On ne connaît également qu'un petit nombre de chlorhydrates de chlorures. On cite fréquemment comme connus les chlorhydrates de trichlorure d'antimoine et de trichlorure de bismuth. Pourtant, ni dans les Ouvrages de Chimie ni dans les Mémoires des auteurs, on ne trouve d'analyses de ces composés.

Dans l'*Encyclopédie* de M. Fremy, par exemple, on lit : « On connaît aussi le composé $SbCl^3 + 3HCl$? » et « La solution chlorhydrique de chlorure de bismuth évaporée abandonne de fines aiguilles blanches, qui sont *probablement* le chlorhydrate de chlorure de bismuth

$$BiCl^3 + 2HCl. »$$

Les Dictionnaires de Wurtz et de Fehling ne sont pas plus affirmatifs et ne donnent pas davantage d'indications bibliographiques. M. Ditte cite aussi, parmi les chlorhy-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXII, p. 551; 1881.
(2) *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 815.
(3) *In* Gmelin, t. III, p. 247.

drates de chlorures connus, les composés $BiCl^3, 3HCl$ et $SbCl^3, 3HCl$, sans indications de source, et sans dire s'il a lui-même obtenu ces composés. Les formules

$$BiCl^3, 3HCl \qquad \text{et} \qquad SbCl^3, 3HCl$$

sont pourtant bien improbables. Les chlorhydrates de chlorures assez nombreux que j'ai obtenus et ceux qui étaient déjà connus renferment, en effet, sans exception, de l'eau de cristallisation.

C'est J. Davy (1) qui, le premier, signala ce fait que 1^{mol} de sublimé corrosif se dissout dans 2^{mol} d'acide chlorhydrique de densité 1,158, avec dégagement de chaleur. P. Boullay (2) signala deux combinaisons différentes de chlorure mercurique et d'acide chlorhydrique. Les rapports du sel à l'acide sont exprimés respectivement par les formules $(HgCl^2)^2, HCl$ et $HgCl^2, HCl$. L'auteur ne note pas la quantité d'eau de cristallisation.

Beaucoup plus tard, M. R. Weber (3) obtint le chlorhydrate de chlorure de platine $PtCl^4, 2HCl, 6H^2O$ et le chlorhydrate de chlorure d'or $AuCl^3, HCl, 3H^2O$.

En 1881, M. Ditte (4) publie un Mémoire intitulé : *Action de l'acide chlorhydrique sur les chlorures métalliques*, dans lequel il étudie l'augmentation de solubilité du chlorure mercurique en présence de l'acide chlorhydrique et décrit diverses combinaisons nouvelles du chlorure mercurique avec cet acide et avec l'eau. Le reste du Mémoire est plus spécialement consacré à l'étude des chlorures hydratés qui se déposent à l'état cristallisé de leur solution chlorhydrique. Ces hydrates renferment presque toujours moins d'eau que ceux qui se déposent d'une dissolution dans l'eau pure.

La même année, M. Berthelot fait paraître deux Mé-

(1) *Phil. Trans.*, p. 361; 1822.
(2) *Ann. de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXIV, p. 344.
(3) *Ann. Pogg.*, t. CXXXI, p. 443.
(4) *Loc. cit.*

moires importants sur l'action de l'acide chlorhydrique sur les chlorures.

Dans le premier, *sur les chlorhydrates de chlorures métalliques et sur la réduction des chlorures par l'hydrogène* (1), M. Berthelot décrit un chlorhydrate de chlorure nouveau, le chlorhydrate de chlorure de cadmium $CdCl^2, 2HCl, 7H^2O$, et montre que cet ordre de composés joue « un rôle important dans la Mécanique chimique, en raison de leur chaleur de formation, qui est considérable, et de leur état de dissociation ».

Le second Mémoire, *Action des hydracides sur les sels renfermant les mêmes éléments halogènes* (2), est consacré plus spécialement à l'étude de l'action des hydracides sur les sels alcalins. L'auteur, après avoir remarqué qu'on ne doit guère espérer isoler de tels composés en présence de l'eau, montre que leur existence se manifeste pourtant, en opérant avec le sel anhydre, par trois caractères : « l'absorption du gaz par le sel anhydre, le dégagement de chaleur et l'observation de réactions nouvelles, qui n'appartiennent ni au sel, ni au gaz, envisagés isolément ».

M. Berthelot a également signalé un chlorhydrate de bichlorure de manganèse existant à l'état dissous et dont la dissociation préside à la préparation du chlore (3).

Enfin M. Sabatier (4) a obtenu le chlorhydrate de perchlorure de fer $Fe^2Cl^6, 2HCl, 4H^2O$, dont il ne donne pourtant la formule qu'avec réserve.

En résumé, les chlorhydrates de chlorure de mercuricum, d'or, de platine, de cadmium, de manganèse et de ferricum sont les seules combinaisons de chlorures et d'acide chlorhydrique qu'on ait réussi à préparer.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIII, p. 85.
(2) *Ibid.*, t. XXIII, p. 94.
(3) *Ibid.*, t. XXII, p. 469.
(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVI, p. 197; 1881.

DIVISION.

Les chlorures dont la solubilité augmente, à un moment donné, sous l'influeuce de l'acide chlorhydrique, peuvent être divisés en trois groupes, qui feront l'objet de trois Chapitres différents.

Dans le premier groupe, je range les chlorures sur la solubilité desquels l'acide chlorhydrique manifeste encore la première action dont nous avons parlé au début de ce travail, en les précipitant équivalent à équivalent ou un peu plus rapidement.

Le deuxième groupe comprend les chlorures que l'acide chlorhydrique ne précipite plus équivalent à équivalent, mais dont la solubilité s'abaisse pourtant encore légèrement au début. D'après les vues émises plus haut, la première manifestation de l'influence exercée par l'acide chlorhydrique sur la solubilité des chlorures de ce groupe serait, par suite, la résultante des deux actions opposées.

Au troisième groupe appartiennent les chlorures dont la solubilité augmente immédiatement en présence de l'acide chlorhydrique.

On trouve dans chacun des trois groupes, mais plus spécialement dans le troisième, des chlorures susceptibles de former avec l'acide chlorhydrique des chlorhydrates de chlorures cristallisés.

Un quatrième Chapitre sera consacré à un Tableau d'ensemble de la composition des chlorhydrates de chlorure déjà connus et de ceux qui auront été décrits dans ce Mémoire.

Enfin je terminerai par les conclusions que l'on peut tirer de tous ces faits, relativement à l'influence qu'exerce l'acide chlorhydrique sur la solubilité des chlorures en général.

CHLORURES DU PREMIER GROUPE.

J'étudie dans ce Chapitre le chlorure stanneux, le chlorure cuivrique et les chlorures de cobalt et de potassium.

Les deux premiers chlorures seuls forment avec l'acide chlorhydrique des chlorhydrates de chlorures cristallisés.

I. — *Chlorure stanneux.*

a. On ne peut pas doser l'acide chlorhydrique en présence du chlorure d'étain par la potasse titrée, à cause de la décomposition en acide chlorhydrique et en oxychlorure, que l'eau fait subir au chlorure d'étain.

L'analyse des mélanges d'acide chlorhydrique et de chlorure d'étain a été faite de la manière suivante :

On pèse 10^{cc} de la liqueur à analyser et on les étend à 100^{cc}, 200^{cc} ou même 500^{cc}, suivant la richesse de la solution en acide chlorhydrique et en chlorure d'étain. Cela fait, on soumet 100^{cc} de la liqueur à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré. Lorsque la précipitation est terminée, on filtre et, sur 50^{cc} du liquide filtré, on dose l'acide chlorhydrique par la potasse titrée, et le méthylorange comme indicateur (¹). Si la solution de chlorure stanneux n'est pas assez riche en acide chlorhydrique pour ne pas précipiter par l'eau, on remplit la fiole jaugée aux trois quarts seulement, on fait la précipitation par l'hydrogène sulfuré dans la fiole même et, après la précipitation, on complète jusqu'au trait de jauge. On filtre et l'on titre, comme précédemment, l'acide contenu dans 50^{cc} du liquide filtré. On obtient ainsi pour la fraction analysée, et par une simple proportion pour 10^{cc}, la somme des équivalents de l'acide chlorhydrique ajouté et de l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition du chlorure d'étain.

L'étain a été dosé par pesée, par les procédés ordinaires.

En retranchant de la somme des équivalents d'acide chlorhydrique et de chlorure d'étain contenus dans 10^{cc} du

(¹) Cette méthode de dosage, qui est basée sur ce fait que l'hydrogène sulfuré est sans action sur le méthylorange, est tout à fait générale et peut être appliquée dans les cas les plus variés. Je l'ai indiquée dans le *Bulletin de la Société chimique* (t. XLV, p. 424).

liquide le nombre d'équivalents de chlorure d'étain déduit, également pour 10^{cc} du liquide, de l'analyse par pesée, on obtient le nombre d'équivalents d'acide chlorhydrique.

Des analyses de chlorure stanneux cristallisé ont montré qu'on obtient des résultats concordants, soit en dosant l'étain par la méthode des pesées, soit en dosant par la méthode volumétrique l'acide chlorhydrique mis en liberté par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure d'étain préalablement acidulé par une quantité connue et pas trop considérable d'acide chlorhydrique.

b. La solubilité du chlorure stanneux à 0° n'est pas connue. A 15°, d'après Michel et Kraft (¹), 1^{lit} d'une solu-

Fig. 1.

tion saturée de chlorure d'étain pèse 1827^{gr} et renferme 1333^{gr} de chlorure stanneux et 494^{gr} d'eau.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 471.

A 0°, le chlorure stanneux est beaucoup moins soluble. Il résulte des expériences dont les résultats sont consignés plus loin que, à 0°, 1^{lit} de solution saturée de chlorure d'étain pèse $1532^{gr},5$ et renferme $699^{gr},3$ de chlorure stanneux et $833^{gr},2$ d'eau; d'où l'on calcule que 100 parties d'eau dissolvent, à 0°, 83,9 parties de chlorure stanneux anhydre.

c. Quantité de chlorure stanneux dans 10^{cc} *de solution saturée en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique* (1).

	$\frac{SnCl^2}{2}$.	HCl.	Somme des équivalents.	Densité.	Eau.
I.....	74	0	74	1,532	8,33
II.....	66,7	6,6	73,3	1,489	8,35
III....	63,75	13,54	77,29	1,472	8,198
IV....	68,4	24,8	93,2	1,524	7,869
V.....	81,2	34,9	116,1	1,625	7,305
VI....	94,2	40	134,2	1,724	6,880
VII...	117,6	44	161,6	1,883	6,108
VIII...	147,6	49,4	197	2,114	5,387
IX....	156,4	66	222,4	2,190	4,715
X.....	157	78	235	2,199	4,309

d. Les nombres inscrits dans le Tableau ci-dessus montrent que chaque équivalent d'acide chlorhydrique précipite sensiblement $1^{éq}$ de chlorure d'étain, tant que le nombre d'équivalents d'acide ne dépasse pas 8 à 10. Pendant la durée de cette précipitation, la quantité d'eau contenue dans 10^{cc} de la solution reste sensiblement constante, comme cela a lieu pour tous les chlorures que l'acide chlorhydrique précipite équivalent à équivalent.

Pour un nombre plus grand d'équivalents d'acide chlorhydrique, la diminution de solubilité devient moindre et

(1) Je rappelle que, dans tous ces Tableaux, les nombres de la seconde et de la troisième colonne indiquent le nombre de milli-équivalents du sel et de l'acide en solution dans 10^{cc} du liquide.

ne tarde pas à faire place à une augmentation rapide. En même temps se manifeste une diminution de la quantité d'eau contenue dans 10^{cc} de la solution.

Le liquide de l'expérience X, saturé à la fois de chlorure stanneux et d'acide chlorhydrique, renferme, pour 1^{mol} de chlorure d'étain, $0^{mol},993$ d'acide chlorhydrique et $3^{mol},049$ d'eau. Il répond donc sensiblement à la composition $SnCl^2, HCl, 3H^2O$.

On obtient un liquide de même composition, en dirigeant un courant d'acide chlorhydrique sec sur des cristaux de chlorure stanneux $SnCl^2, 2H^2O$, maintenus à 0°. Dans ces conditions, les cristaux de chlorure stanneux ne tardent pas à se liquéfier partiellement. Les cristaux qui subsistent ont pour formule $SnCl^2, H^2O$, comme l'a déjà observé M. Ditte (¹). Si, au lieu de faire passer l'acide chlorhydrique sur du chlorure stanneux à 0°, on opère à la température de 12° environ, les quantités relatives de chlorure d'étain, d'acide et d'eau du liquide restent sensiblement les mêmes ; l'acide est seulement un peu plus faible.

Toutes ces solutions saturées de chlorure d'étain et d'acide chlorhydrique diffèrent, par leurs propriétés, des autres solutions chlorhydriques de chlorure stanneux. Celles-ci, en effet, aussitôt qu'on les refroidit de quelques degrés, abandonnent des cristaux de chlorure d'étain dont la solubilité diminue considérablement avec la température.

Au contraire, la solution obtenue vers 12° par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur des cristaux de chlorure stanneux a été maintenue à 0°, pendant huit jours, sans déposer de cristaux. La solution de l'expérience X a été soumise pendant douze heures à l'action d'un froid de — 21° sans cristalliser.

c. Cette solution, dont la composition répond à celle

(¹) *Comptes rendus*, t. XCVII, p. 44.

d'un composé chimique défini, paraît donc être un chlorhydrate de chlorure stanneux liquide à la température ordinaire.

Pour confirmer l'exactitude de cette manière de voir, j'ai refroidi fortement, à l'aide du chlorure de méthyle, la solution de l'expérience X, qui n'avait pas déposé de cristaux à — 21°. Un thermomètre à basse température était plongé au sein du liquide et maintenu par un bouchon. Vers — 40°, des conglomérats de fines aiguilles, d'apparence soyeuse, commencèrent à se déposer sur les parois du flacon. Bientôt toute la masse devint solide. En même temps, le thermomètre remontait rapidement, pour s'arrêter vers — 28° (le bain de chlorure de méthyle étant toujours maintenu vers — 45° par un courant d'air).

Au bout d'un certain temps, le thermomètre s'abaissa de nouveau. Lorsque l'abaissement eut atteint — 32°, on sortit le flacon renfermant la solution stanneuse du bain de chlorure de méthyle et on l'abandonna à la température ordinaire. On constata que toute la masse était solidifiée et qu'il était impossible de faire écouler même une petite quantité de liquide. Vers — 28°, la masse commença à fondre, et à — 25° elle était totalement revenue à l'état liquide.

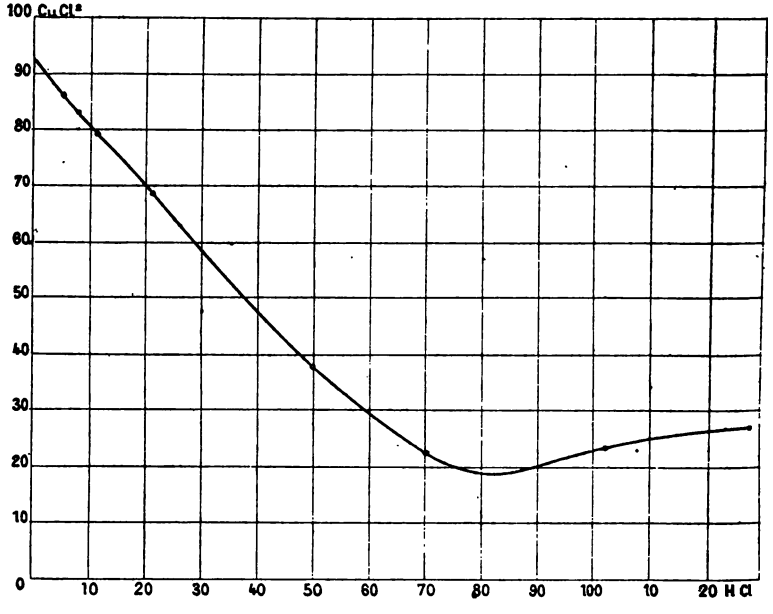
Pendant la durée de la fusion, on préleva, à des moments différents, trois échantillons du liquide de fusion, pour les soumettre à l'analyse. La composition de chacun de ces liquides fut trouvée identique à celle du liquide soumis à la congélation.

Il existe donc un chlorhydrate de chlorure stanneux cristallisé, fusible entre — 25° et — 28°, ayant pour formule $SnCl^2, HCl, 3H^2O$, et l'on est en droit d'attribuer l'augmentation de solubilité du chlorure d'étain en présence d'acide chlorhydrique à la formation de ce chlorhydrate de chlorure.

II. — *Chlorure cuivrique.*

a. L'action de l'acide chlorhydrique sur la solution du chlorure cuivrique a déjà été l'objet des recherches de M. Ditte (1). Ce savant admet qu'il se dépose, par refroidissement d'une solution concentrée de chlorure cuivrique

Fig. 2.



dans l'acide chlorhydrique, un hydrate de couleur brune, ayant pour formule $CuCl^2, H^2O$. Cet hydrate renferme, par suite, moins d'eau que l'hydrate ordinaire.

b. La solubilité du chlorure cuivrique dans l'eau n'est pas connue. Il résulte des expériences ci-dessous que 100 parties d'eau dissolvent, à 0°, 70,6 parties de chlorure cuivrique.

(1) *Loc. cit.*

c. Quantité de chlorure cuivrique dans 10^{cc} *de solution saturée en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique.*

	$\frac{CuCl^2}{2}$.	HCl.	Somme des équivalents.	Densité.	Eau.
I.....	91,75	0	91,75	1,490	8,73
II.....	86,8	4,5	91,3	1,475	8,74
III....	83,2	7,8	91	1,458	
IV....	79,35	10,5	89,85	1,435	8,64
V.....	68,4	20,25	88,65	1,389	8,56
VI....	50	37,5	87,5	1,319	8,47
VII....	22,8	70,25	93,05	1,231	8,21
VIII...	23,5	102,5	126	1,288	7,56
IX....	26,7	128	154,7	1,323	6,77

d. Les nombres ci-dessus et la courbe figurative des résultats obtenus nous montrent que la somme des équivalents de l'acide et du chlorure diminue au début plus rapidement que pour la plupart des autres chlorures. Lorsque 10^{cc} de la solution renferment environ 70^{éq} d'acide chlorhydrique, cette somme est de nouveau sensiblement égale au nombre d'équivalents de chlorure de cuivre que contient la solution saturée de ce sel. Si l'on continue à augmenter la proportion d'acide chlorhydrique, on constate qu'il arrive un moment où la quantité de chlorure de cuivre en solution s'élève sensiblement. Cette augmentation de la solubilité est pourtant beaucoup moindre que celle du chlorure stanneux et ne tarde pas à s'arrêter.

e. Ce faible accroissement de solubilité est dû, comme pour le chlorure stanneux, à la formation d'un chlorhydrate de chlorure que j'ai pu isoler sous la forme de belles aiguilles d'un rouge grenat foncé. Il suffit de saturer d'acide chlorhydrique, jusqu'à refus, à la température de 20° à 25°, une solution de chlorure de cuivre renfermant, pour 10^{cc} de la solution, 30 à 35 milli-équivalents de ce sel pour obtenir par le refroidissement à 0° une magnifique cristallisation de chlorhydrate de chlorure. Lorsque le refroidissement est lent, les cristaux ont souvent plusieurs

centimètres de longueur. Le plus ordinairement, ce corps est en fines aiguilles.

Exposé à l'air sec, ce sel perd immédiatement de l'acide chlorhydrique et devient vert. Quelques secondes suffisent pour que cette transformation soit complète, lorsque le corps est en couche mince et que l'acide chlorhydrique est entraîné par un courant d'air.

Le chlorhydrate de chlorure de cuivre se dissocie donc à la température ordinaire, dans l'air sec. Si l'on ne favorise pas le départ de l'acide chlorhydrique, la décomposition ne tarde pas à s'arrêter. La tension de dissociation du composé est donc inférieure à 760^{mm}. Aussi ce corps se conserve-t-il très bien dans une atmosphère d'acide chlorhydrique et, s'il a subi un commencement de décomposition, il suffit de faire passer dans le flacon qui le renferme un courant d'acide chlorhydrique pour ramener à la couleur rouge grenat les cristaux verts résultant de la dissociation.

L'obtention de chlorhydrate de chlorure de cuivre suffisamment sec pour être soumis à l'analyse, et non partiellement décomposé, présente quelques difficultés. Le moyen qui m'a paru le plus simple consiste à essorer rapidement, dans une petite essoreuse faisant 3000 tours à la minute, une quantité assez considérable du sel. On obtient ainsi une masse suffisamment sèche, qui extérieurement est verte par suite de la dissociation, mais dont l'intérieur est resté inaltéré. Il est dès lors facile de prélever des prises de la portion inaltérée du produit, à l'aide de petits tubes tarés à l'avance, dont on se sert à la manière d'un emporte-pièce et qu'on bouche instantanément.

L'analyse conduit à la formule $CuCl^2, HCl, 3H^2O$.

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
$CuCl^2$ pour 100.....	60	59,8	59,7
HCl pour 100.....	15,9	15,8	16,2
H^2O (par différence) pour 100.	24,1	24,4	24
	100,0	100,0	99,9

Le chlorure de cuivre $CuCl^2, 3H^2O$ n'a pu être isolé. Il est évident, d'après ce qui précède, qu'un semblable corps fixerait directement une molécule d'acide chlorhydrique sec.

A défaut du chlorure à trois molécules d'eau, j'ai essayé l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le chlorure de cuivre cristallisé $CuCl^2, 2H^2O$ et j'ai constaté que ce sel absorbe facilement l'acide chlorhydrique, en devenant rouge grenat. Lorsque le sel est contenu dans un tube en U, la portion qui se trouve la première en contact avec l'acide chlorhydrique perd de l'eau. C'est sans doute aux dépens de l'eau perdue par une partie du sel que se forme le chlorhydrate de chlorure, dans les conditions ci-dessus.

La couleur rouge grenat du chlorhydrate de chlorure de cuivre mérite de fixer l'attention. Cette couleur se rapproche, en effet, de celle du chlorure de cuivre anhydre. Les sels de cuivre hydratés sont en général bleus, et le composé que je viens de décrire contient trois molécules d'eau. Il semble donc que, dans le chlorhydrate de chlorure de cuivre, le chlorure cuivrique se trouve à l'état anhydre et que l'eau est combinée, d'une manière plus immédiate, avec l'acide chlorhydrique.

Cette hypothèse se trouve corroborée par le fait que l'acide chlorhydrique enlève de l'eau au chlorure

$$CuCl^2, 2H^2O.$$

On ne comprendrait donc pas comment l'acide chlorhydrique permettrait au chlorure de cuivre de fixer plus d'eau que n'en renferme ce dernier hydrate. On ne conçoit pas davantage que l'acide chlorhydrique puisse changer la couleur de l'hydrate de chlorure de cuivre pour lui donner précisément celle du chlorure anhydre.

Je rappellerai à ce sujet que j'ai observé (¹) un fait du

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, t. X, p. 425.

même ordre dans l'étude des chlorhydrates de chlorure de zinc. L'un de ces chlorures, $(ZnCl^2)^2, HCl, 2H^2O$, se décompose dans certaines conditions, en présence d'une solution concentrée de chlorure de zinc par exemple, en chlorure de zinc *anhydre* et acide chlorhydrique qui reste combiné avec le chlorure de zinc en solution.

On peut aussi concevoir que c'est l'hydrate brun $CuCl^2, H^2O$ décrit par M. Ditte qui se combine avec $HCl, 2H^2O$; mais je dois faire remarquer que je n'ai pas observé, dans le cours de ces recherches, l'hydrate

$$CuCl^2, H^2O.$$

Postérieurement à mon premier travail, sur le chlorhydrate de chlorure cuivrique (1), M. Sabatier (2) a également étudié l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorure de cuivre. Ce savant n'a pas pu préparer l'hydrate $CuCl^2, H^2O$; il paraît même douter de son existence, car, en répétant l'expérience de M. Ditte, il a obtenu des cristaux qui sont constitués « non par un hydrate inférieur, mais par l'hydrate $CuCl^2, 2H^2O$ dont la couleur est tout d'abord dissimulée par la teinte rougeâtre de l'eau mère. L'étude microscopique ne laisse aucun doute à ce sujet. D'ailleurs, des aiguilles d'hydrate ordinaire se conservent indéfiniment sans altération dans l'eau mère des précédents cristaux. » Ces faits ne me paraissent pas suffisants pour nier définitivement l'existence de l'hydrate $CuCl^2, H^2O$, mais les conditions de sa formation devront être précisées.

M. Sabatier a obtenu un deuxième chlorhydrate de chlorure de cuivre d'un beau rouge hyacinthe, en refroidissant à — 10° la solution mère. Il assigne à ce composé la formule $CuCl^2, 2HCl, 5H^2O$. J'ai, à diverses reprises, avant d'arriver au composé que j'ai décrit plus haut, analysé des

(1) *Comptes rendus*, t. CVI, p. 273.
(2) *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1724.

cristaux dont la formule se rapprochait de celle du composé décrit par M. Sabatier; mais, ne refroidissant pas assez sans doute, je ne suis pas arrivé à l'obtention d'un produit suffisamment pur. Mes analyses, qu'il est inutile de reproduire, sont suffisantes pourtant pour confirmer l'existence du composé $CuCl^2, 2HCl, 5H^2O$.

III. — *Chlorure de cobalt.*

Parmi les chlorures dont la solubilité, après avoir diminué sous l'influence de l'acide chlorhydrique, augmente de nouveau lorsque la quantité d'acide atteint une certaine valeur, il faut citer le chlorure de cobalt.

a. La solubilité dans l'eau du chlorure de cobalt n'est pas connue. Il résulte des données de l'expérience I (*voir* plus bas) que 100 parties d'eau dissolvent, à 0°, 43,3 parties de chlorure de cobalt calculé anhydre.

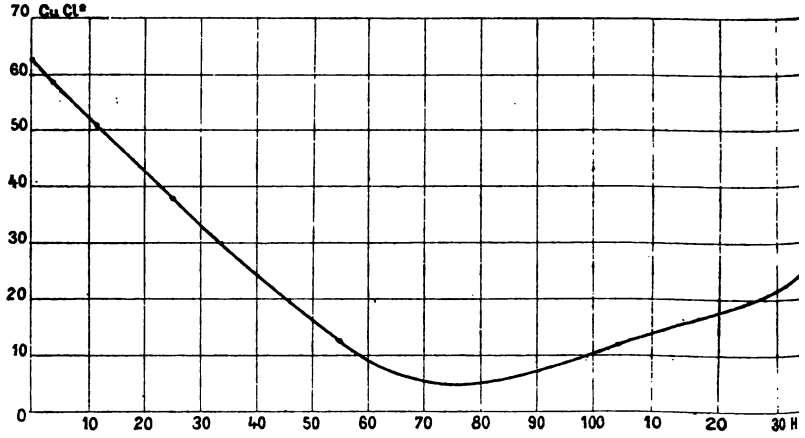
b. Quantité de chlorure de cobalt dans 10^{cc} *de solution saturée en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique.*

	$CoCl^2$.	HCl.	Somme des équivalents.	Densité.	Eau.
I.....	62,4	0	62,4	1,343	9,36
II.....	58,525	3,7	62,225	1,328	9,34
III....	50,8	11,45	62,25	1,299	9,275
IV....	37,25	25,2	62,45	1,248	9,136
V.....	12,85	55	67,85	1,167	
VI....	4,75	74,75	79,50	1,150	8,46
VII....	12	104,5	116,5	1,229	7,5
VIII...	25	139	164	1,323	

c. Malgré l'augmentation de la solubilité du chlorure de cobalt, il n'a pas été possible d'isoler un chlorhydrate de chlorure, même en refroidissant à — 40° la solution saturée à la fois de chlorure de cobalt et d'acide chlorhydrique. Cet insuccès n'exclut pas l'hypothèse de l'existence d'un chlorhydrate de chlorure, en solution à la faveur d'un

excès d'acide chlorhydrique. Il suffit, en effet, que la solution ne soit pas saturée de sel acide pour qu'il soit impossible d'en déterminer la cristallisation. Si l'on examine la courbe (*fig.* 3), on remarque qu'elle ne tend pas à devenir parallèle à l'axe des x, comme cela a lieu pour le chlorure stanneux et le chlorure cuivrique, et comme cela arriverait

Fig. 3.



si l'on approchait de la saturation du liquide en chlorhydrate de chlorure. D'autre part, un volume donné du liquide de l'expérience VIII renferme une quantité d'eau insuffisante pour dissoudre à la fois le chlorure de cobalt et l'acide chlorhydrique, si l'un et l'autre de ces corps avaient gardé leur solubilité propre; c'est encore une preuve qu'il y a tout au moins combinaison partielle entre les deux corps en solution.

Le liquide de l'expérience VIII a été obtenu en faisant passer à 0° un courant d'acide chlorhydrique sur des cristaux de chlorure de cobalt $CoCl^2, 6H^2O$. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, les cristaux se liquéfient partiellement en donnant une liqueur bleu foncé. Les cristaux qui subsistent au sein de la liqueur deviennent eux-

mêmes bleus et ont alors pour formule $CoCl^2$, $2H^2O$, comme l'a déjà observé M. Ditte (¹).

Au cours de ces recherches, j'ai fréquemment obtenu au sein des liqueurs chlorhydriques un léger dépôt cristallin d'un bleu de ciel. Ces cristaux n'augmentent pas par le refroidissement de la liqueur.

M. Sabatier (²) considère ce corps comme le chlorhydrate de chlorure, mais ne l'a pas analysé. J'ai eu plusieurs fois l'occasion de constater que ces cristaux ne renferment pas d'acide chlorhydrique libre ; ils ne constituent donc pas un chlorhydrate de chlorure. Comme on n'en obtient que fort peu et que le refroidissement n'en augmente pas sensiblement le dépôt, je suis assez disposé à considérer ce corps comme un hydrate de chlorure de cobalt combiné avec un autre chlorure constituant une impureté du chlorure de cobalt. Son étude ne m'a pas arrêté (³).

III. — *Chlorure de potassium.*

L'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorure de potassium a été analysée dans le troisième Mémoire. J'y ai fait remarquer que la courbe de solubilité de ce chlo-

---

(¹) *Loc. cit.*

(²) *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 42.

(³) Plusieurs auteurs admettent l'existence, au moins en solution étendue, d'un perchlorure de cobalt Co^2Cl^6. On sait que H. Rose a basé sur l'action qu'exerce le chlore sur le chlorure de cobalt une méthode de séparation du cobalt et du nickel. J'ai cherché de diverses manières si le chlorure cobaltique ne pourrait acquérir, en se combinant avec l'acide chlorhydrique, assez de stabilité pour être isolé. Les expériences faites dans ce sens n'ont donné que des résultats négatifs.

Il en a été de même de l'action combinée du chlore et de l'acide chlorhydrique sur le chlorure de manganèse, dans diverses conditions de température.

Le chlorhydrate de perchlorure de manganèse n'a pu être isolé. Son existence en solution paraît pourtant hors de doute. (BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXII, p. 469.)

rure diffère notablement de celle du chlorure de sodium, que la somme des équivalents de sel et d'acide augmente plus rapidement et que la solubilité du chlorure de potassium dans l'eau ne diminue pas indéfiniment, mais au contraire passe par un minimum. Ainsi 10^{cc} d'une solution saturée à 0° d'acide chlorhydrique et de chlorure de potassium renferment $2^{éq}$, 4 de chlorure, tandis qu'en présence de 65 d'acide chlorhydrique, il ne reste en solution, dans le même volume, que deux équivalents de ce sel. Et pourtant la quantité d'eau contenue dans 10^{cc} est moins grande dans la solution saturée d'acide chlorhydrique. Le chlorure de potassium manifesterait, d'après ces faits, une tendance beaucoup plus prononcée que le chlorure de sodium à former avec l'acide chlorhydrique un sel acide.

Il est important de faire remarquer la concordance de cette déduction avec les faits observés par M. Berthelot (¹) en faisant agir l'acide chlorhydrique sur les chlorures de sodium et de potassium secs.

Pour le chlorure de sodium, l'action est lente. Après une demi-heure, le sel avait absorbé deux fois son volume d'acide chlorhydrique.

Avec le chlorure de potassium, l'action est plus rapide. Après une demi-heure, le sel avait absorbé, dans une expérience, au moins quatre fois son volume d'acide, et, dans une autre, au moins six fois.

CHLORURES DU DEUXIÈME GROUPE.

Je ne citerai, parmi les chlorures de ce groupe, que le chlorure de plomb ; mais, dans un Mémoire suivant, j'aurai occasion de faire remarquer que, pour plusieurs autres chlorures, la première manifestation de l'influence exercée par l'acide chlorhydrique est, comme pour le chlorure de plomb, la résultante des deux actions opposées.

(¹) *Loc. cit.* Deuxième Mémoire, p. 97.

I. — *Chlorure de plomb.*

a. L'acide chlorhydrique a été dosé par une solution normale de potasse, comme dans les cas précédents, ou, pour les faibles richesses, par une solution normale décime. Le chlorure de plomb a été dosé par pesée du résidu de l'évaporation d'un volume connu de liquide.

b. Voici les données qui existent dans la Science sur la solubilité du chlorure de plomb soit dans l'eau, soit dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique.

1 partie de chlorure de plomb se dissout dans 135 parties d'eau à 12°,5 (Bischof) (1) et dans 105 parties d'eau à 16°,5 (Bell) (2).

L'acide chlorhydrique de densité 1,116 dissout 2,566 pour 100 de chlorure de plomb. L'acide chlorhydrique faible en dissout moins, savoir : 0,347 pour 100 pour la solution d'acide chlorhydrique à 1 pour 100, et 0,0931, c'est-à-dire une quantité beaucoup plus faible, pour la solution d'acide chlorhydrique à 10 pour 100 (Bischof).

c. Quantité de chlorure de plomb dans 10^{cc} *de solution saturée en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique.*

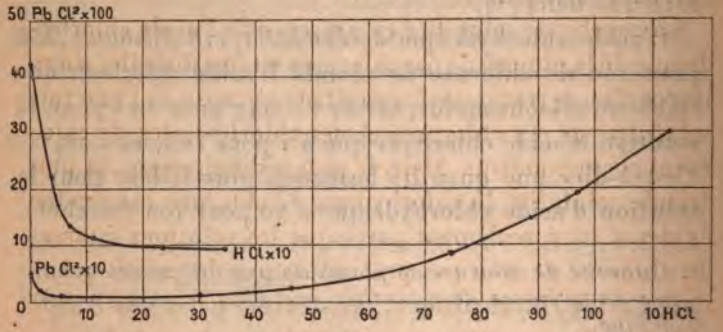
	$\frac{PbCl^2}{2}$.	HCl.	Somme des équivalents.
I	0,42	0	0,42
II	0,22	0,35	0,57
III	0,135	0,675	0,800
IV	0,11	1,125	1,235
V	0,103	1,6	
VI	0,099	2,3	
VII	0,090	3,4	
VIII	0,08	4,5	
IX	0,072	5,8	
X	0,088	11,7	
XI	0,100	29,5	
XII	0,209	46,7	

(1) Cité dans Gmelin, t. III, p. 247.
(2) *Idem.*

	$\frac{PbCl^2}{2}$.	HCl.
XIII.....	0,95	73,5
XIV.....	1,5	89,0
XV.....	1,9	96
XVI.....	3,01	111,5

d. L'action de l'acide chlorhydrique sur la solubilité du chlorure de plomb est intéressante à bien des titres. On remarquera (*fig.* 4) d'abord l'abaissement rapide de la solubilité au début. Quoique cet abaissement soit inférieur à un équivalent du sel pour un d'acide, comme il ressort de

Fig. 4.



l'examen des nombres de la quatrième colonne, il est bien fait pour montrer que l'influence de la première action de l'acide chlorhydrique se manifeste encore dans ce cas. Il suffit de 0,35 milli-équivalents, soit, en grammes, $0^{gr},0127$, d'acide chlorhydrique dans 10^{cc} d'eau pour abaisser de près de moitié la solubilité du chlorure de plomb. On remarquera également que les deux actions se font presque complètement équilibre pendant fort longtemps et que l'augmentation de la solubilité ne devient importante qu'en présence de quantités déjà considérables d'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate de chlorure de plomb semble donc devoir être facilement dissociable ; aussi n'a-t-il pu être isolé à l'état cristallisé.

CHLORURES DU TROISIÈME GROUPE.

Les chlorures du troisième groupe, c'est-à-dire ceux dont l'acide chlorhydrique augmente la solubilité dès le début, sont plus nombreux que ceux des deux autres groupes.

Nous citerons parmi eux le chlorure mercurique, le tétrachlorure de platine, le chlorure stannique, le chlorure de zinc, le chlorure ferrique, le chlorure d'argent et le chlorure cuivreux, les trichlorures de bismuth et d'antimoine, le pentachlorure d'antimoine. Tous ces chlorures, sauf le chlorure d'argent et le chlorure cuivreux, donnent avec l'acide chlorhydrique des chlorhydrates de chlorures cristallisés.

La courbe de solubilité en présence de l'acide chlorhydrique de la plupart de ces chlorures est fort difficile, sinon impossible à tracer avec exactitude, à cause de l'extrême solubilité de ces chlorures et des chlorhydrates de chlorures correspondants. Mais, le plus ordinairement, la plus grande solubilité du chlorhydrate de chlorure est rendue évidente, non seulement parce que les solutions saturées du chlorure ne sont pas précipitées par de petites quantités d'acide chlorhydrique, mais encore parce que l'acide chlorhydrique gazeux et sec liquéfie totalement les hydrates de chlorure, même les moins riches en eau.

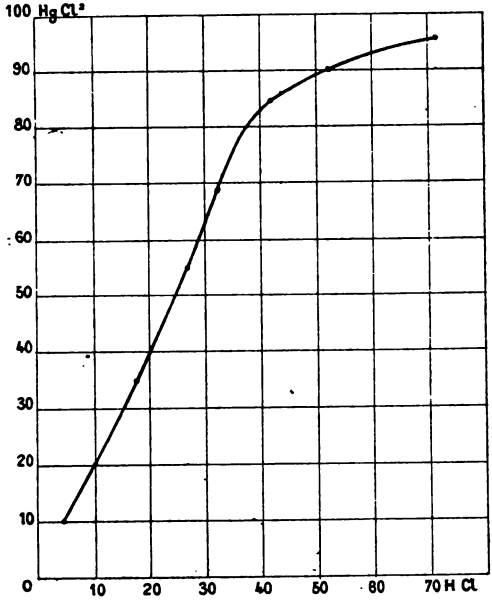
I. — *Chlorure mercurique.*

a. L'augmentation de solubilité du chlorure mercurique dans l'acide chlorhydrique a été observée tout d'abord par J. Davy. M. Ditte a déterminé la solubilité du sublimé corrosif dans 100 parties de solutions diversement étendues d'acide chlorhydrique ; mais ce savant n'a pas pris les densités de ces diverses solutions saturées.

Dans le Tableau ci-après, j'indique la quantité de chlorure mercurique en solution dans un même volume de liquide en présence de quantités variables d'acide

chlorhydrique. La densité des solutions, inscrite dans la colonne III, a permis de calculer en grammes la quantité

Fig. 5.



d'eau dans 10^{cc} de solution. On peut donc aisément rapporter la solubilité à un même poids d'eau (*fig.* 5).

b. Quantité de chlorure mercurique dans 10^{cc} *de solution saturée en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique.*

	$\frac{HgCl^2}{2}$.	HCl.	Densité.	Eau.
I.....	9,7	4,3	1,117	9,704
II.....	19,8	9,9	1,238	9,340
III.....	35,5	17,8	1,427	8,816
IV.....	55,6	26,9	1,665	8,135
V.....	68,9	32,25	1,811	7,714
VI.....	72,375	34,25	1,874	7,679
VII.....	85,5	41,5	2,023	7,131
VIII.....	88,65	48,1	2,066	6,893
IX.....	95,675	70,875	2,198	6,431

II. — *Tétrachlorure de platine.*

Je n'ai pas déterminé la solubilité du chlorure de platine, théoriquement neutre, en présence de l'acide chlorhydrique, à cause de la grande quantité de produits qu'il aurait fallu mettre en œuvre. Je me suis borné à préparer un chlorure de platine exempt d'un excès d'acide chlorhydrique et à constater l'action de l'acide chlorhydrique sec sur ce corps.

Je dois indiquer pourtant que le chlorure de platine permettrait sans doute l'étude de deux cas intéressants : 1° l'action d'un chlorhydrate de chlorure, qui ne paraît pas se dissocier sensiblement en présence de l'eau, sur la solubilité d'un chlorure neutre ; 2° l'action de l'acide chlorhydrique sur la solubilité d'un chlorhydrate de chlorure qui ne paraît pas susceptible de former un deuxième chlorhydrate de chlorure.

On sait, en effet, que le chlorure de platine des laboratoires est un sel acide ayant pour formule

$$PtCl^4, 2HCl, 6H^2O \ (^1).$$

Sous l'influence de la chaleur, ce corps perd un peu d'acide chlorhydrique ; mais, en même temps, il perd de l'eau et commence à se décomposer en chlorure platineux et en chlore avant d'avoir abandonné tout l'acide chlorhydrique. C'est donc l'un des chlorhydrates de chlorure les plus stables que l'on connaisse ; il n'est pas possible de le convertir en chlorure neutre sous l'influence de la chaleur.

Le chlorure de platine théoriquement neutre est peu connu. Maker et Protopopow ont chacun assigné au chlorure de platine ordinaire la formule $PtCl^4, 10H^2O$; mais ces chimistes n'ont dosé que le platine : par suite, il

(1) Weber, *Ann. Pog.*, t. CXXXI, p. 443.

est à peu près certain qu'ils n'ont eu entre les mains que le chlorhydrate de chlorure

$$PtCl^4, 2HCl, 6H^2O,$$

qui laisse, à la calcination, très sensiblement le même poids de platine que laisserait un chlorure de formule

$$PtCl^4, 10H^2O,$$

puisque, dans la deuxième formule, $2H^2O$ (poids = 36) remplace $1HCl$ (poids = 36,5) de la première formule. Bödeker a décrit un chlorure de platine ayant pour formule $PtCl^4, 8H^2O$; mais ce chimiste aussi n'a dosé que le platine et, par suite, a pu analyser un chlorhydrate de chlorure un peu desséché, tel, par exemple, que le chlorhydrate de chlorure en plaques du commerce, qui, d'après plusieurs analyses que j'en ai faites, renferme toujours un peu plus de platine que n'en exige la formule

$$PtCl^4, 2HCl, 6H^2O$$

du chlorhydrate de chlorure cristallisé.

Norton, le premier, a préparé un chlorure de platine neutre, dans lequel il a dosé le platine, le chlore et l'eau, et auquel il a assigné la formule $PtCl^4, 5H^2O$. Pour l'obtenir, Norton traite une molécule de chlorure de platine en solution par deux molécules d'azotate d'argent. Dans un premier travail (1), l'auteur dit qu'il se précipite la combinaison de chlorure platineux et de chlorure d'argent

$$PtCl^2.AgCl$$

décrite par M. Commaille (2) et que le liquide rougeâtre,

(1) *Journ. für prak. Chem.* (N. F.), II, p. 469.

(2) Il n'est peut-être pas une question en Chimie dans l'histoire de laquelle on trouve autant de choses contradictoires et d'impossibilités même que dans celle de l'action de l'azotate d'argent sur le chlorure de platine.

Ainsi Dumas (*Traité de Chimie*, III, p. 766) indique que l'azotate d'argent précipite complètement le chlorure de platine et qu'on obtient un *mélange* de chlorure d'argent et de chlorure de platine.

L'acide chlorhydrique enlève le chlorure de platine au mélange ; mais

exempt d'argent, abandonne par cristallisation ce nouveau chlorure de platine. Cette explication n'est pas admissible, car il est matériellement impossible, étant données les proportions des deux sels mis en présence, qu'il se forme la combinaison $PtCl^2$, AgCl et que le liquide filtré renferme du chlorure de platine et soit exempt de sel d'argent.

---

alors pourquoi, s'il y a simple mélange, le chlorure de platine devient-il insoluble ?

M. Cahours (*Traité de Chimie*, t. II, p. 556) dit que l'azotate d'argent fait la double décomposition avec le chlorure de platine ; du chlorure d'argent se précipite et il reste de l'azotate de platine en solution. Le platine ne serait donc pas précipité? L'expérience montre le contraire.

Pour M. Commaille (*Comptes rendus*, t. LXIII, p. 553), il se fait par l'action de l'azotate d'argent sur le chlorure de platine un précipité qui répond à la composition de $PtCl^2 + AgCl$.

« Il ne se produit donc pas de nitrate platinique, ajoute l'auteur, mais un précipité renfermant tout le platine à l'état de *protochlorure*, mélangé à du chlorure d'argent. »

Ainsi le chlorure platinique serait transformé en chlorure platineux par l'azotate d'argent, et cela en présence d'acide azotique libre! Et s'il n'y a pas d'acide azotique libre, il faut bien, contrairement au dire de l'auteur, qu'il y ait formation d'azotate de platine. Tout cela est incompréhensible. Sans doute, l'auteur, ne sachant pas que le chlorure de platine des laboratoires est un chlorhydrate de chlorure, n'a pu comprendre la formation de chlorure d'argent qu'aux dépens d'une partie du chlore du chlorure de platine.

Norton admet, dans un premier travail, que l'azotate d'argent précipite, en agissant sur le chlorure de platine, le composé de M. Commaille (chlorure platineux et chlorure d'argent). Dans un second travail, il considère que le composé formé est un chloroplatinate d'argent ayant pour formule $PtCl^4$, 2 AgCl. Mais puisque l'auteur traite une molécule de $PtCl^4$ par deux molécules d'azotate d'argent et que, après réaction, il reste du chlorure de platine en solution et pas trace d'argent, il est absolument impossible qu'il se soit formé exclusivement un composé défini de chloroplatinate d'argent ($PtCl^4$, 2 AgCl).

D'ailleurs, M. Birnbaum (*Jahresbericht*, 1867, p. 320) dit que le chlorure de platine concentré et le plus neutre possible (?) dissout abondamment le chlorure d'argent ; mais, par évaporation, le chlorure d'argent cristallise inaltéré. Il ne se forme donc pas, d'après l'auteur, de chloroplatinate d'argent.

Voir aussi, sur cette question, un travail de M. Jörgensen (*J. für prakt. Chem.* (N. F.), 16,344), qui admet l'existence d'un chloroplatinate d'argent décomposable par l'eau.

Dans un deuxième travail sur le même sujet (1), M. Norton dit qu'il se précipite du chloroplatinate d'argent. L'explication n'est pas plus satisfaisante.

Quant au fait en lui-même, j'ai vérifié qu'on obtient bien dans les conditions indiquées par Norton un chlorure de platine neutre ; mais, d'après mes analyses, il ne renfermerait que quatre molécules d'eau de cristallisation.

On peut admettre que l'obtention de chlorure neutre se fait d'après l'équation

$$PtCl^4, 2HCl + 2AgAzO^3 = 2AgCl + 2AzO^3H + PtCl^4,$$

l'acide azotique étant éliminé pendant l'évaporation et ne déplaçant pas d'acide chlorhydrique du chlorure de platine. Mais, en même temps, une forte proportion de chlorure de platine se dépose avec le chlorure d'argent. Si l'on augmente la proportion d'azotate d'argent, la solution de chlorure de platine se décolore presque complètement.

J'ai pu, beaucoup plus facilement, préparer un chlorure de platine neutre, en dissolvant dans la solution de chlorhydrate de chlorure de platine la quantité d'oxyde de platine (préparé d'après les indications de M. Fremy) nécessaire pour neutraliser l'excès d'acide chlorhydrique. La liqueur, filtrée et évaporée, abandonne de beaux cristaux qui ne sont plus déliquescents comme le chlorhydrate de chlorure de platine.

Pour analyser ces cristaux, j'ai pesé le platine (2) obtenu par la calcination d'un poids donné de ces cristaux. Le chlore a été séparé du platine par la calcination des cristaux avec du carbonate de potasse et dosé à l'état de chlorure d'argent.

On a obtenu les résultats suivants :

---

(1) *Journ. für prakt. Chem.* (N. F.), V, p. 365.

(2) Poids atomique adopté pour Pt: 194,5 (Seubert).

	Trouvé.				Calculé pour
	I.	II.	III.	Moyenne.	$PtCl^4+4H^2O$
Pt.....	47,52	47,53	47,57	47,54	47,61
Cl.....	34,5	34,6	»	»	34,76
H^2O (par diff.).	17,94	»	»	»	17,62

L'acide chlorhydrique gazeux ne se combine pas à la température ordinaire avec le chlorure de platine neutre sec : vers 50° seulement la combinaison a lieu. A cette température, le chlorure neutre se liquéfie partiellement sous l'influence d'un courant d'acide chlorhydrique sec. Il se forme du chlorhydrate de chlorure de platine et il reste un hydrate de chlorure de platine moins riche en eau, qui n'a pas été analysé.

Il existe donc un chlorure de platine neutre ayant pour formule $PtCl^4, 4H^2O$ (+ $5H^2O$ d'après Norton) et un chlorhydrate de chlorure $PtCl^4, 2HCl, 6H^2O$. Le chlorhydrate de chlorure est plus soluble que le chlorure neutre. Celui-ci n'est plus déliquescent.

III. — *Chlorure stannique.*

M. R. Weber, qui a le premier donné la formule exacte du chlorhydrate de chlorure de platine, a essayé vainement d'obtenir le chlorhydrate de chlorure stannique (¹). L'insuccès de M. R. Weber tient à deux des propriétés du chlorhydrate de chlorure stannique : sa grande solubilité dans l'eau et sa fusibilité à basse température.

Le chlorure stannique forme avec l'eau plusieurs combinaisons. L'un de ces hydrates, celui qui répond à la formule $SnCl^4, 5H^2O$, se liquéfie peu à peu en présence du gaz acide chlorhydrique. Si l'on dirige un courant de ce gaz bien desséché sur les cristaux de pentahydrate de chlorure stannique pendant un temps suffisamment pro-

(¹) *Ann. Pogg.*, t. CXXXI, p. 443.

longé, tout le corps solide finit par disparaître et l'on obtient finalement un liquide homogène. Ce liquide, saturé d'acide chlorhydrique à la température de 28°, a pour densité, à cette température, 1,971 et renferme pour 100 :

	I.	II.
Cl	46,4	46,8
Sn	30,7	31,0
H^2O	22,9	22,2

Si on le refroidit à 0°, il ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline, composée de minces feuilles qui retiennent une abondante eau mère. J'ai séparé les cristaux du liquide à l'aide de l'essoreuse. On obtient ainsi de beaux cristaux blancs qui, introduits dans des flacons bien secs et bien bouchés, subissent la fusion vers 20°; ils conservent l'état solide et restent inaltérés au-dessous de 20°.

Le liquide provenant de la fusion de ces cristaux a pour densité 1,925 à 27°-28°. Ce composé est une combinaison de chlorure stannique et d'acide chlorhydrique qui répond à la formule $SnCl^4$, $2HCl$, $6H^2O$.

Son analyse a donné les résultats suivants :

	Analyses.				Calculé pour
	I.	II.	III.	Moyenne.	$SnCl^4, 2HCl, 6H^2O$.
Cl	48,4	47,7	47,9	48,0	48,29
Sn	26,2	26,7	27,2	26,7	26,75
H et H^2O (p. diff.).	25,4	25,6	24,9	25,3	24,95

Lorsqu'on chauffe le liquide provenant de la fusion des cristaux de chlorhydrate de chlorure stannique, il se produit déjà à une température peu élevée un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. Comme, pour obtenir ce corps, qui renferme six molécules d'eau pour une de chlorure stannique, on est parti de l'hydrate à cinq molécules d'eau, il en résulte que les eaux mères d'où se sont déposés les cristaux doi-

vent être, quoique incristallisables à 0°, plus riches en chlorure d'étain que le corps d'où l'on est parti et qui ne fond que vers 60°. Le chlorure stannique sur lequel on a fait agir l'acide chlorhydrique avait, en effet, la composition suivante :

	Trouvé.	Calculé pour $SnCl^4, 5H^2O$.
Cl.....	40,3 et 40,4	40,58
Sn...	32,8 et 33,0	33,7
H^2O.	26,9	25,72

Quant aux eaux mères d'où s'est déposé le corps cristallisé, on a trouvé qu'elles renferment pour 100 :

Cl	46,3
Sn.....	31,24
Eau (par différence).....	22,46

Leur densité est de 1,977 à 28°.

Si l'on sature ces eaux mères d'acide chlorhydrique, à 0°, on obtient de nouveaux cristaux du même composé,

$$SnCl^4, 2HCl, 6H^2O,$$

et les eaux mères ont alors pour densité 2,015.

La présence d'acide chlorhydrique empêche donc la formation à l'état cristallisé, et cela même à 0°, des hydrates de chlorure d'étain.

Le chlorhydrate de chlorure stannique ou acide chlorostannique est analogue par sa composition à l'acide chloroplatinique. Ces deux corps ont en effet respectivement pour formule

$$SnCl^4, 2HCl, 6H^2O,$$
$$PtCl^4, 2HCl, 6H^2O.$$

A ces acides répondent les chloroplatinates et chlorostannates, bien connus des chimistes. Le chlorhydrate de chlorure stannique, comme le démontrent les faits décrits

ci-dessus, est beaucoup plus soluble que l'hydrate de chlorure $SnCl^4$, $5H^2O$.

Les données relatives à l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorure stannique ont été l'objet d'une confirmation sur tous les points par M. Karl Seubert (1), qui, postérieurement à ma première publication sur ce sujet (2), a repris cette étude.

IV. — *Chlorure de zinc.*

En traitant une solution saturée de chlorure de zinc par l'acide chlorhydrique gazeux, on obtient successivement deux chlorhydrates de chlorures, dont les conditions de formation et les propriétés ont déjà été décrites dans ce Recueil (3). Je rappellerai que ces chlorhydrates de chlorure ont respectivement pour formule $(ZnCl^2)^2$, HCl, $2H^2O$ et $ZnCl^2$, HCl, $2H^2O$. La solubilité du chlorure de zinc dans l'eau, à 0°, n'est pas diminuée par la présence de l'acide chlorhydrique; le premier corps cristallisé qui se dépose, dans ces conditions, est le chlorhydrate de chlorure $(ZnCl^2)^2$, HCl, $2H^2O$.

V. — *Perchlorure de fer.*

L'acide chlorhydrique ne précipite pas la solution même très concentrée de perchlorure de fer; le gaz chlorhydrique sec liquéfie au contraire les deux hydrates de perchlorure de fer Fe^2Cl^6, $12H^2O$ et Fe^2Cl^6, $5H^2O$. Cette liquéfaction est *totale* et non partielle, avec formation d'un hydrate inférieur cristallisé, comme cela a lieu pour le chlorure de cobalt.

Aussi le perchlorure de fer forme-t-il avec l'acide chlor-

(1) *Berichte*, 1887, p. 793.

(2) *Comptes rendus*, t. CIII, p. 213.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, t. X, p. 425. Les lecteurs de ce Mémoire auront relevé deux lapsus qui me font dire (p. 429 et p. 432) hydrate de zinc, au lieu d'hydrate de chlorure de zinc.

hydrique un composé cristallisé qui, d'après M. Sabatier (¹), paraît répondre à la formule

$$F^2Cl^6, 2HCl, 4H^2O.$$

J'ai obtenu ce corps en grande quantité, en traitant par un courant d'acide chlorhydrique sec l'hydrate de perchlorure de fer $F^2Cl^6, 5H^2O$, dont il convient d'abord de décrire le mode de préparation.

J'ai pris pour point de départ le perchlorure de fer en plaques du commerce. En traitant ce produit par un courant d'acide chlorhydrique sec, on le voit peu à peu se liquéfier et, finalement, on obtient un liquide au fond duquel reste un dépôt d'un corps brun pulvérulent dont le poids atteint souvent le dixième du poids du perchlorure de fer mis en œuvre. Ce corps brun, dont la composition n'est d'ailleurs pas constante, renferme toujours moins de chlore qu'il n'en faut pour que tout le fer soit à l'état de perchlorure. Il faut donc l'envisager comme un oxychlorure insoluble dans l'acide chlorhydrique. On en débarrasse le liquide, soit par décantation, soit par filtration sur un peu de soie de verre. Ce liquide peut servir à préparer, avec la plus grande facilité, chacun des deux hydrates de perchlorure de fer.

S'agit-il d'obtenir l'hydrate jaune $Fe^2Cl^6, 12H^2O$, on abandonne le liquide sous une cloche en présence de potasse ou de soude caustique en morceaux. La potasse s'empare peu à peu de l'acide chlorhydrique dont le liquide est saturé. Il se forme du chlorure de potassium et de l'eau, que la solution de perchlorure de fer absorbe lentement, en donnant des rognons jaune d'or d'hydrate $Fe^2Cl^6, 12H^2O$.

Si, au contraire, on chauffe vers 100° le liquide obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le perchlo-

(¹) *Loc. cit.*

rure de fer en plaques du commerce, il perd de l'eau et de l'acide chlorhydrique et, après quelques heures de chauffe, le liquide, toujours très riche en acide chlorhydrique, abandonne par le refroidissement lent de magnifiques cristaux rouge grenat foncé de l'hydrate $Fe^2Cl^6, 5H^2O$. Cet hydrate, dont la préparation était difficile et longue, n'a été obtenu jusqu'ici que par un petit nombre de chimistes. En opérant comme je viens de le dire, il est facile d'en préparer, même avec l'outillage d'un laboratoire, plusieurs kilogrammes en moins de quarante-huit heures.

L'acide chlorhydrique gazeux absolument sec liquéfie rapidement et totalement (sans dépôt pulvérulent, comme cela a lieu avec le perchlorure de fer du commerce) l'hydrate de perchlorure de fer $Fe^2Cl^6, 5H^2O$. Le liquide saturé d'acide chlorhydrique a, à 25°, une densité de 1,707 et répond à la composition $Fe^2Cl^6, 5H^2O, 2,2HCl$. Lorsqu'on le refroidit à 0°, il s'y forme de grandes lames cristallines minces, transparentes, d'une couleur jaune ambré, mesurant souvent 2^{cm} ou 3^{cm} de longueur sur 1^{cm} de largeur. Ces cristaux, qu'on peut isoler en les essorant rapidement ou en les essuyant sur une plaque de porcelaine dégourdie, placée dans de l'air desséché par l'anhydride phosphorique, constituent le chlorhydrate de perchlorure de fer et répondent à la formule

$$Fe^2Cl^6, 2HCl, 4H^2O.$$

	Pour 100.		
Analyses.	I.	II.	Calculé.
Fe.....	23,5	23,6	23,8
Cl.....	60,1	59,9	60,4
Eau et H (par différence).	16,4	16,5	15,7

La quantité d'eau est un peu forte. La formule exacte du composé serait, d'après les analyses,

I... $Fe^2Cl^6, 2,04HCl, 4,2H^2O$
II.. $Fe^2Cl^6, 1,93HCl, 4,3H^2O$

Mais ce léger excès d'eau s'explique facilement par l'extrême déliquescence du composé analysé.

VI. — *Trichlorure d'antimoine.*

Dans l'historique général placé au début de ce Mémoire, j'ai déjà dit qu'on cite assez souvent un chlorhydrate de trichlorure d'antimoine $SbCl^3$, 3HCl, mais je n'ai trouvé nulle part ni analyses, ni description de ce corps. J'ai fait remarquer en outre que cette formule est bien improbable; nous avons vu, en effet, que tous les chlorhydrates de chlorures étudiés jusqu'ici renferment de l'eau de cristallisation.

M. Berthelot (¹) a d'ailleurs établi que le chlorhydrate de chlorure d'antimoine ne peut exister à l'état anhydre qu'en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique. Fondu à la plus basse température possible, le chlorure d'antimoine n'absorbe qu'environ un vingtième d'équivalent d'acide chlorhydrique. D'après le même savant, le chlorure d'antimoine et l'acide chlorhydrique

$$(HCl + 3{,}73H^2O)$$

se mêlent presque en toutes proportions. La solution, refroidie à quelques degrés au-dessous de zéro, se prend en une masse cristalline, d'apparence homogène, qui se liquéfie de nouveau à la température ordinaire. Cette masse n'a pas été analysée. Ces faits sont les seuls précis qui existent dans la Science sur l'action de l'acide chlorhydrique sur le trichlorure d'antimoine.

J'ai pu préparer facilement un chlorhydrate de trichlorure d'antimoine en dirigeant, à la température ordinaire et jusqu'à refus, un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution saturée à 0° de chlorure d'antimoine. Par le refroidissement à 0° du liquide ainsi préparé, il se forme de beaux cristaux, qu'on essore rapidement pour les débarrasser de l'eau mère qui les baigne.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, t. X, p. 133.

Ces cristaux sont fusibles à 16°, et le liquide qu'ils forment dégage des bulles d'acide chlorhydrique, déjà à la chaleur de la main.

Ils ont pour composition $(SbCl^3)^2$, HCl, $2H^2O$.

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Sb	45,81	45,9	46,08
Cl	46,3	46,2	46,93
H^2O et H (par différence).	7,8	7,9	6,98
	99,9		99,99

La quantité d'acide chlorhydrique trouvée est un peu faible; celle de l'eau, un peu forte. Cela tient à l'extrême déliquescence du composé et à la facilité avec laquelle il perd un peu d'acide chlorhydrique.

La solubilité du chlorhydrate de chlorure est ici encore plus grande que celle du chlorure neutre; elle est telle que c'est à peine si l'analyse peut déceler une différence entre la composition des cristaux et celle des eaux mères au sein desquelles ils ont pris naissance. C'est pour ce motif qu'il est essentiel, lorsqu'on veut préparer ce composé, d'opérer sur une solution de chlorure d'antimoine assez riche en eau pour éviter la prise en masse sous l'influence de l'acide chlorhydrique, et pas trop riche pourtant, afin que les cristaux puissent se former. Une solution de chlorure d'antimoine, préparée à la température ordinaire et refroidie à 0°, de manière à déterminer le dépôt d'une certaine quantité de chlorure d'antimoine, répond à ces conditions. La densité de cette solution est de 2,388.

On remarquera que le chlorhydrate de trichlorure d'antimoine cristallise avec de l'eau, et qu'on n'a jamais réussi à préparer un hydrate de trichlorure d'antimoine.

VII. — *Pentachlorure d'antimoine.*

Le pentachlorure d'antimoine est, au contraire, susceptible de former avec l'eau deux composés cristallisés ayant

respectivement pour formule

$$SbCl^5, H^2O \quad \text{et} \quad SbCl^5, 4H^2O$$

(Richard Anschütz et Norman P. Evans) (¹). Il se combine également avec l'acide chlorhydrique pour former un chlorhydrate de chlorure.

Pour préparer ce corps, on ajoute goutte à goutte à du perchlorure d'antimoine la quantité d'eau nécessaire pour former l'hydrate $SbCl^5, 4H^2O$. J'ai mis plus de douze heures pour ajouter l'eau nécessaire à 200^{gr} de pentachlorure d'antimoine. Aussitôt que les cristaux d'hydrate commencent à se former, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique, et l'on continue à ajouter de l'eau jusqu'à ce que les cristaux se soient redissous. Le liquide, ainsi saturé de pentachlorure d'antimoine et d'acide chlorhydrique, donne, lorsqu'on le refroidit à 0°, une masse de beaux cristaux, faciles à essorer, stables à la température ordinaire, et ayant pour composition

$$SbCl^5, 5HCl, 11H^2O.$$

Ces cristaux entrent en fusion vers 55°.

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$SbCl^5, 5HCl, 11H^2O$.
Sb.....	17,8	18,0	»	17,94
Cl.....	53,0	52,5	52,8	52,2
H et H^2O (par diff).	29,2	29,5	»	29,85
	100,0	100,0		99,99

VIII. — *Chlorure de bismuth.*

Le chlorure de bismuth forme également une combinaison cristallisée avec l'acide chlorhydrique et l'eau. Pour l'obtenir, on fait une solution saturée, à 20°, à la fois de chlorure de bismuth et d'acide chlorhydrique et on la re-

(¹) *Ann. der Chemie*, t. CCXXXIX, p. 285.

froidit à 0°. Par le refroidissement, il se dépose de beaux cristaux, qui ont pour formule $(BiCl^3)^2, HCl, 3H^2O$.

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Bi	57,7	57,6	58,05
Cl	34,1	34,3	34,3
H et H^2O (par différence)	8,1	8,0	7,6
	99,9	99,9	99,9

La solubilité dans l'eau de ce chlorhydrate est également très considérable.

IX. — *Chlorure cuivreux.*

a. La courbe de solubilité du chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique a été tracée par M. Le Chatelier (1) jusqu'à la teneur de 57 milli-équivalents d'acide libre dans 10^{cc} de la solution.

Je résume dans le Tableau ci-dessous mes propres expériences sur le même sujet. La solubilité du chlorure cuivreux y est donnée jusqu'à la richesse de 104 milli-équivalents d'acide dans le même volume de solution.

La courbe de solubilité tracée d'après ces résultats (*fig.* 6) se confond à peu près avec celle tracée à l'aide des données de M. Le Chatelier, quoique les expériences de ce savant aient été faites à 17°. La solubilité du chlorure cuivreux doit donc croître très peu avec la température de 0° à 17°. A des températures plus élevées, la solubilité du chlorure cuivreux devient manifestement plus grande.

b. L'analyse des solutions a été faite de la manière suivante :

1° On pèse 10^{cc} de solution, on les étend à 100^{cc} et l'on titre l'acide libre sur 10^{cc}, 20^{cc}, 50^{cc} de la liqueur étendue, suivant la richesse de la solution primitive en acide.

(1) *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 814.

2° On pèse 10^{cc} de la solution, on la verse dans un flacon jaugé de 100^{cc} que l'on remplit aux $\frac{4}{5}$ d'eau, et dans lequel on dirige un courant d'hydrogène sulfuré. Lorsque la précipitation est terminée, on complète à 100°, on filtre et, dans un volume déterminé du liquide filtré, on dose l'acide libre par la potasse titrée et le méthyl-orange comme indicateur. On obtient ainsi la somme de l'acide chlorhydrique libre et de l'acide résultant de la décomposition du chlorure cuivreux. En retranchant de ce nombre la quantité d'acide libre (trouvée en 1°) existant dans la solution, on obtient le nombre d'équivalents de chlorure cuivreux.

c. Quantité de chlorure cuivreux dans 10^{cc} de solution saturée en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique.

D'après M. Le Chatelier (1).

Densité.	$\frac{Cu^2Cl^2}{2}$.	HCl.	Densité.	$\frac{Cu^2Cl^2}{2}$.	HCl.
»	0,475	8,975			
1,050	1,4	15,7			
			1,049	1,5	17,5
»	1,575	18,2			
			1,065	2,9	26
1,080	4,5	34,5			
			1,132	8,25	44,75
1,135	8,25	47,8			
»	11,5	57			
			1,261	15,5	68,5
			1,345	33	104,0

(1) Les nombres qui figurent dans ce Tableau sont différents de ceux qu'on trouve dans le Tableau de M. Le Chatelier, où sont notés le nombre d'équivalents de chlore total et le nombre d'équivalents de cuivre. Pour faciliter la comparaison entre les résultats obtenus et pour donner la même signification aux valeurs contenues dans les divers Tableaux de ce Mémoire et des précédents, on a inscrit ici, d'après les données expérimentales de M. Le Chatelier, le nombre de milli-équivalents de chlorure cuivreux et d'acide chlorhydrique en solution dans 10^{cc} du liquide.

Une solution saturée à la fois de chlorure cuivreux et d'acide chlorhydrique à 0° a été refroidie jusqu'à —40°. Il s'est formé des cristaux de chlorure cuivreux, mais on n'a pu obtenir de chlorhydrate de chlorure (1).

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

On trouve dans le Tableau ci-dessous la composition de tous les chlorhydrates de chlorures actuellement connus (2), à l'exception des chlorhydrates de chlorures mercurique, dont il sera parlé plus loin :

$(SbCl^3)^2$,	HCl,	$2H^2O$	(E),
$SbCl^5$,	$5HCl$,	$11H^2O$	(E),
$(BiCl^3)^2$,	HCl,	$3H^2O$	(E),
$(ZnCl^2)^2$,	HCl,	$2H^2O$	(E),
$(ZnCl^2)^3$,	$2HCl$,	$4H^2O$	(E),
$CuCl^2$,	HCl,	$3H^2O$	(E),
$CuCl^2$,	$2HCl$,	$5H^2O$	(S, E),
$CdCl^2$,	$2HCl$,	$7H^2O$	(B),
$FeCl^6$,	$2HCl$,	$4H^2O$	(S, E),
$AuCl^3$,	HCl,	$4H^2O$	(W, T),
$PtCl^4$,	$2HCl$,	$6H^2O$	(W),
$SnCl^4$,	$2HCl$,	$6H^2O$	(E),
$SnCl^2$,	HCl,	$3H^2O$	(E).

Le nombre des chlorhydrates de chlorures est, on le voit, déjà considérable. Je n'ai fait aucune recherche sur les chlorures dont il n'est pas question dans ce Mémoire et dans le précédent. Il existe donc vraisemblablement encore beaucoup d'autres chlorhydrates de chlorures. Comme ce n'est qu'incidemment que j'ai eu à rechercher

(1) Le chlorure d'argent se comporte, en présence de l'acide chlorhydrique, comme le chlorure cuivreux. Des essais faits en vue de rechercher si un perchlorure d'argent $AgCl^2$ correspondant aux chlorures cuivrique et mercurique ne pourrait être isolé en combinaison avec l'eau et l'acide chlorhydrique n'ont donné que des résultats négatifs.

(2) Les lettres placées à droite de la formule indiquent, par leurs initiales, les auteurs qui ont découvert le corps et en ont donné la composition : B, Berthelot; E, Engel; S, Sabatier; T, Thomsen; W. Weber.

la formation de ces sels acides, pour expliquer l'action qu'exerce l'acide chlorhydrique sur la solubilité des chlorures, je n'ai pas épuisé le sujet, qui est riche, comme l'a dit M. Berthelot (1).

On voit à l'inspection du Tableau ci-dessus que :

I. *Tous les chlorhydrates de chlorures connus, sans exception, sont hydratés.*

II. *La quantité minima d'eau est de deux molécules pour une d'acide chlorhydrique.*

III. *Lorsque l'acide chlorhydrique se combine, à une même température, en proportions multiples, avec un chlorure, la quantité d'eau augmente de deux molécules pour une d'acide en plus.*

Exemple :

$$(ZnCl^2)^2, HCl, 2H^2O \quad \text{et} \quad (ZnCl)^2, 2HCl, 4H^2O,$$
$$CuCl^2, \quad HCl, 3H^2O \quad \text{et} \quad CuCl^2, 2HCl, 5H^2O.$$

Les faits résumés dans les conclusions I, II et III semblent indiquer que l'acide chlorhydrique se trouve dans les chlorhydrates de chlorure à l'état d'hydrate

$$HCl + 2H^2O,$$

hydrate qui serait combiné soit avec le chlorure anhydre, soit avec un hydrate du chlorure ; autrement dit, deux molécules d'eau du chlorhydrate de chlorure seraient plus particulièrement fixées sur l'acide chlorhydrique. Cette manière de voir n'est pas basée exclusivement sur les conclusions qui précèdent; elle repose encore sur d'autres faits.

a. Tout d'abord, l'hydrate $HCl, 2H^2O$ existe. Il a été obtenu, comme l'on sait, à l'état cristallisé par MM. Isidore Pierre et Puchot.

b. A aucune température, le trichlorure d'antimoine ne forme avec l'eau une combinaison cristallisée (Guthrie),

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIII, p. 86.

et pourtant le chlorhydrate de chlorure d'antimoine cristallise avec de l'eau ; l'eau et l'acide sont dans le rapport de $2H^2O$ pour $1HCl$.

c. J'ai déjà fait remarquer (p. 354) que le chlorhydrate de chlorure de zinc $(ZnCl^2)^2, HCl, 2H^2O$ se décompose partiellement sous l'influence d'une température peu élevée en *chlorure de zinc anhydre* d'une part et en acide chlorhydrique et eau d'autre part. Ainsi, malgré son avidité pour l'eau, le chlorure de zinc n'empêche pas son départ avec l'acide chlorhydrique. La décomposition du chlorhydrate de chlorure de zinc et la formation de chlorure de zinc anhydre ont lieu même à froid sous l'influence d'une solution saturée de chlorure de zinc. Dans ce cas, l'acide chlorhydrique reste combiné (sans doute en une autre proportion) avec le chlorure de zinc en excès, et il se précipite du chlorure de zinc *anhydre* (1).

La combinaison plus spéciale avec l'acide chlorhydrique d'une partie au moins de l'eau du chlorhydrate de chlorure est encore rendue probable par la déshydratation partielle que l'acide chlorhydrique fait subir à un grand nombre de chlorures hydratés et par la couleur des chlorhydrates de chlorure de cuivre. Les sels de cuivre hydratés sont en effet, en général, verts ou bleus. L'hydrate de chlorure de cuivre à deux molécules d'eau est bleu et les chlorhydrates de chlorure qui en renferment *trois* ou *cinq* ont une couleur rouge grenat ou rouge hyacinthe qui rap-

(1) Ce dernier fait serait susceptible d'une autre interprétation. Le chlorhydrate de chlorure plus soluble déplacerait et précipiterait le chlorure de zinc, comme le fait l'acide chlorhydrique pour les chlorures. Mais, dans tous les cas connus, lorsque le chlorure est susceptible de former des hydrates à la température de l'expérience, c'est à l'état hydraté qu'il est précipité par l'acide chlorhydrique. Le chlorure de zinc, si avide d'eau, ferait seul exception, car il forme avec l'eau des hydrates parfaitement cristallisés, ainsi que je l'ai montré (*Annales de Chimie et de Physique*, t. X, p. 463). D'autre part, aucun observateur, à ma connaissance, n'a jamais vu du chlorure de zinc anhydre se déposer de sa solution aqueuse, à la température ordinaire.

pelle le chlorure de cuivre anhydre ou le monohydrate de chlorure $CuCl^2, H^2O$ de M. Ditte.

Sur les treize chlorhydrates de chlorure mentionnés plus haut, quatre peuvent être envisagés comme des combinaisons du chlorure anhydre avec une ou plusieurs fois $(HCl, 2H^2O)$. Ce sont :

$$SbCl^3, 1(HCl, 2H^2O),$$
$$(ZnCl^2)^2, 1\ HCl, 2H^2O),$$
$$(ZnCl^2)^2, 2(HCl, 2H^2O),$$
$$Fe^2Cl^6, 2(HCl, 2H^2O).$$

Sept dérivent de chlorures qui ne se déposent jamais à l'état anhydre par l'évaporation à froid de leur solution et qui forment avec l'eau une ou plusieurs combinaisons. Ces chlorhydrates de chlorure peuvent être considérés comme la combinaison avec une ou plusieurs fois $(HCl, 2H^2O)$ d'un de ces hydrates connus (en général, celui qui renferme le moins d'eau) ou d'un hydrate inférieur. Ce sont :

1° $SbCl^5, 5HCl, 11H^2O = (SbCl^5, H^2O) + 5(HCl, 2H^2O)$.

Le pentachlorure d'antimoine forme avec l'eau deux combinaisons $SbCl^5, H^2O$ et $SbCl^5, 4H^2O$ (1).

2° $CuCl^2,\ HCl, 3H^2O = (CuCl^2, H^2O) + 1(HCl, 2H^2O)$,

3° $CuCl^2, 2HCl, 5H^2O = (CuCl^2, H^2O) + 2(HCl, 2H^2O)$.

L'hydrate $CuCl^2, H^2O$ a été obtenu par M. Ditte (*voir* à ce sujet p. 354).

4° $AuCl^3, HCl, 4H^2O = (AuCl^3, 2H^2O) + 1(HCl, 2H^2O)$.

Le chlorhydrate de chlorure d'or avait été formulé $AuCl^3, HCl, 3H^2O$ par R. Weber (2). M. Thomsen (3) a montré l'inexactitude de cette formule. $AuCl^3, 2H^2O$ est

(1) Richard Anschutz et Norman P. Evans (*Ann. der Chemie*, t. 239, p. 285).

(2) *Ann. Pogg.*, t. 131, p. 445.

(3) *Berichte*, p. 1633; 1877.

la formule des cristaux du chlorure d'or théoriquement neutre.

$$5^{\circ}\ SnCl^4, 2HCl, 6H^2O = (SnCl^4, 2H^2O) + 2(HCl, 2H^2O).$$

L'hydrate $SnCl^4, 2H^2O$ a été obtenu par M. Scheurer-Kestner (1) et par M. Levy (2). Il se forme lorsqu'on dessèche dans le vide sec un des hydrates supérieurs

$$SnCl^4, 3H^2O \quad \text{ou} \quad SnCl^4, 5H^2O.$$

$$6^{\circ}\ SnCl^2, HCl, 3H^2O = (SnCl^2, H^2O) + 1(HCl, 2H^2O).$$

L'hydrate $SnCl^2 + H^2O$ n'a pas été isolé d'une manière certaine. Il a été signalé par Berzélius.

$$7^{\circ}\ PtCl^4, 2HCl, 6H^2O = PtCl^4, 2H^2O + 2(HCl, 2H^2O).$$

Le chlorure de platine forme avec l'eau une combinaison $PtCl^4 + 4H^2O$; mais j'ai signalé aussi l'existence d'un hydrate avec moins d'eau (*voir* p. 367), probablement $PtCl^4, 2H^4O$.

Enfin, deux chlorhydrates de chlorures seulement paraissent renfermer plus d'eau que n'en exige l'hydrate

$$(HCl, 2H^2O),$$

supposé combiné avec le chlorure anhydre ou avec le chlorure hydraté. Ce sont :

1° Le chlorhydrate de chlorure de bismuth

$$(BiCl^3)^2HCl, 3H^2O.$$

Le chlorure de bismuth cristallise à l'état anhydre par évaporation à froid ou refroidissement de sa solution. Peut-être le chlorhydrate se décompose-t-il partiellement avec perte d'acide chlorhydrique et d'eau, lorsqu'on l'isole, et sa véritable formule est-elle $BiCl^3 + HCl + 2H^2O$.

2° Le chlorhydrate de chlorure de cadmium

$$CdCl^2, 2HCl, 7H^2O = CdCl^2, 3H^2O + 2(HCl, 2H^2O).$$

---

(1) *Arch. Chem. Phys.*, 3e série, t. LVIII, p. 479.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 304.

Le chlorure de cadmium cristallise avec deux molécules d'eau et non avec trois molécules. Mais il ne serait pas impossible que l'observation faite précédemment soit aussi applicable au chlorhydrate de chlorure de cadmium et que sa véritable formule soit $CdCl^2, 2HCl, 6H^2O$. De fait, M. Berthelot, dans l'analyse qu'il a faite de ce composé, a trouvé le chlore sous forme de HCl notablement plus faible que ne l'indique la théorie (17,8 au lieu de 18,6). Or, malgré ce déficit en acide chlorhydrique, le chlore total est légèrement supérieur au chlore théorique exigé par l'hydrate à sept molécules d'eau.

IV. J'ai séparé les chlorhydrates de chlorure mercurique des autres, parce que, s'ils sont hydratés et s'ils renferment au moins deux molécules d'eau par molécule d'acide chlorhydrique comme les autres chlorhydrates de chlorure, l'acide chlorhydrique ne paraît toutefois pas y être à l'état d'hydrate

$$(HCl, 2H^2O).$$

Le chlorure mercurique cristallise, en effet, à l'état anhydre de sa solution et les divers composés qu'il forme avec l'acide chlorhydrique renferment tous plus de deux molécules d'eau par molécule d'acide.

Ces chlorhydrates de chlorure, étudiés par M. Ditte et par d'autres chimistes (*voir* p. 342), sont :

$$HgCl^2, 2HCl, 7H^2O,$$
$$(HgCl^2)^3, 4HCl, 14H^2O,$$
$$(HgCl^2)^2, HCl, 6H^2O,$$
$$(HgCl^2)^3, HCl, 4,5H^2O,$$
$$(HgCl^2)^3, HCl, 5H^2O,$$
$$(HgCl^2)^3, HCl\ xH^2O.$$

Il manque à cette série le chlorhydrate

$$HgCl^2, HCl, nH^2O,$$

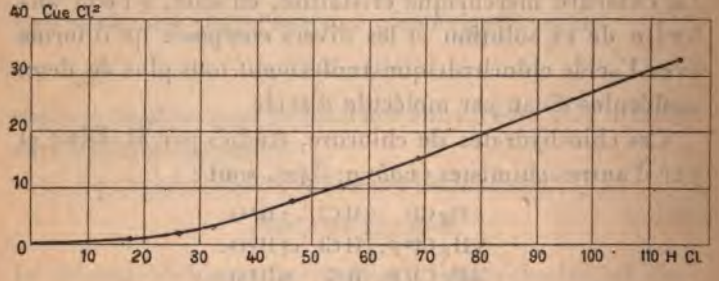
auquel correspondent de nombreux sels. Ce chlorhydrate a été obtenu une fois par M. Boullay (*voir* p. 342) ; mais l'eau n'y a pas été dosée.

V. *Aucun chlorhydrate de chlorure n'est insoluble.*

VI. *La solubilité d'un chlorhydrate de chlorure est plus grande que celle du chlorure correspondant.* Parmi les chlorures dont la courbe de solubilité en présence de l'acide chlorhydrique a été tracée, le chlorure cuivrique seul fait exception; mais le chlorure cuivrique est précipité, avant la formation de chlorhydrate de chlorure, par l'acide chlorhydrique, de telle sorte que sa solubilité atteint à un moment donné une valeur inférieure à celle du chlorhydrate de chlorure.

VII. L'augmentation de solubilité de certains chlorures en présence d'acide chlorhydrique est donc due à la formation d'un chlorhydrate de chlorure. Le plus ordinairement, ce chlorhydrate de chlorure peut être isolé. Lorsqu'il ne peut l'être, l'augmentation de solubilité du chlorure croît d'autant plus vite que la quantité d'acide

Fig. 6.



chlorhydrique est plus grande, et ne tend pas vers une limite, comme cela a lieu lorsque le chlorhydrate de chlorure peut être isolé. C'est ce qui ressort de l'examen des courbes de solubilité du chlorure cuivreux et du chlorure cuivrique, d'une part, et des chlorures stannique, cuivrique et mercurique, d'autre part.

RECHERCHES SUR LE POUVOIR INDUCTEUR SPÉCIFIQUE ET LA CONDUCTIBILITÉ DES CORPS CRISTALLISÉS (¹);

PAR M. JACQUES CURIE.

HISTORIQUE.

Je puis me dispenser d'analyser ici en détail les nombreux travaux auxquels a donné lieu l'étude des *pouvoirs inducteurs* dans les diélectriques; il me suffira de renvoyer au Traité de M. Gordon sur l'électricité et le Magnétisme, qui renferme l'historique de la question fait avec beaucoup de soin et très détaillé.

La plupart des recherches récentes ont eu pour but de vérifier la concordance ou la discordance avec les faits de la relation signalée par Maxwell dans sa théorie électromagnétique.

On sait que, d'après cette théorie, le pouvoir inducteur d'un diélectrique doit être égal au carré de l'indice-réfraction. Dans la généralité des cas, pour les corps solides, cette relation s'est trouvée inexacte, les valeurs déterminées expérimentalement, pour les corps solides, étant beaucoup trop fortes pour satisfaire à la théorie.

Les expérimentateurs ont pensé qu'il pouvait y avoir un défaut dans les conditions expérimentales, particulièrement en ce qui concerne le temps de charge; ils se sont alors efforcés de se rapprocher des conditions dans lesquelles pouvait se produire l'induction électrostatique pendant la vibration lumineuse, en diminuant le temps de charge autant que possible. En opérant avec des temps de charge variant de 1 seconde à $\frac{1}{1200}$ de seconde, les valeurs

(¹) Ce travail a été présenté comme thèse de Doctorat à la Faculté des Sciences de Paris (juin 1888).

mesurées des pouvoirs inducteurs de certains corps vont en diminuant ; mais pour d'autres corps on n'a pas trouvé de variations sensibles avec la durée de la charge. D'une manière générale, les pouvoirs inducteurs ont des valeurs beaucoup trop fortes pour la théorie, même lorsqu'on opère avec des temps de charge de $\frac{1}{1200}$ de seconde. Il n'est pas inutile de remarquer que ce temps de charge est encore colossal, si on le compare aux durées des vibrations lumineuses, qui sont de l'ordre de grandeur de 10^{-15} secondes.

M. Boltzmann (1) et ses élèves MM. Romick et Nowach (2) ont étudié les pouvoirs inducteurs de quelques cristaux. Leurs recherches sont donc celles qui ont le rapport le plus intime avec la question que je traite.

M. Boltzmann a étudié le soufre octaédrique dans ses trois directions principales, et ce travail lui a fourni des résultats tout à fait remarquables au point de vue de la théorie, car les trois valeurs de pouvoir inducteur ainsi déterminées coïncident avec le carré des indices correspondants. C'est encore aujourd'hui le seul corps solide que l'on connaisse qui vérifie réellement la loi de Maxwell.

M. Boltzmann opérait par une méthode très élégante ; une sphère métallique électrisée agissait sur une sphère taillée dans le diélectrique qu'on étudiait : la méthode est malheureusement fort coûteuse et rarement praticable pour les corps cristallisés, car ceux qu'on peut tailler ainsi ne sont pas nombreux. MM. Romick et Nowach ont déterminé par la même méthode les pouvoirs inducteurs du quartz, du spath et de la fluorine. J'indiquerai les résultats de leurs recherches à propos de chacun de ces corps en particulier.

La *conductibilité des diélectriques* a été fort peu étudiée jusqu'à présent. Le travail le plus intéressant sur ce sujet

(1) BOLTZMANN, *Sitzungber.*
(2) ROMICK et NOWACH.

est celui de M. Foussereau (¹). Dans ce travail, le verre est le corps le moins conducteur qu'il ait étudié; c'est au contraire le plus conducteur de ceux sur lesquels ont porté mes expériences. Le Mémoire de M. Foussereau contient un grand nombre de renseignements utiles; certains sujets y sont élucidés à fond, entre autres la conductibilité de l'eau distillée. Il a montré que cette matière ne conduit jamais par elle-même, mais bien par les traces d'impureté qui la souillent; on verra plus loin que ce fait a une certaine importance dans le sujet qui nous occupe.

Je ferai cependant deux critiques au travail de M. Foussereau; je crois : 1° qu'il ne s'est pas toujours suffisamment préoccupé de savoir s'il avait réellement un courant de régime ou seulement un courant dont l'intensité diminuait lentement; 2° qu'il ne s'est pas suffisamment méfié de l'action possible de l'humidité. C'est, par exemple, certainement à l'humidité qu'il faut attribuer les conductibilités obtenues par M. Foussereau pour les sels solidifiés après fusion, qui conduisaient surtout lorsqu'ils étaient à l'état d'éléments cristallins enchevêtrés. C'est encore très probablement à la même cause qu'il faut rattacher ce fait que le soufre solidifié après fusion et présentant un aspect vitreux et une structure grenue acquiert peu à peu une conductibilité notable.

Du Bois-Raymond (²) a montré qu'un corps poreux imbibé d'eau était capable de se polariser, dans tout son volume, sous l'action d'un courant et de donner un courant de sens inverse après suppression de la force électromotrice extérieure. Une des conséquences du présent travail sera de rapprocher de ce phénomène celui de la décharge résiduelle des condensateurs diélectriques.

(¹) FOUSSEREAU, *Ann. de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. V, 1885.

(²) DU BOIS-RAYMOND, *Monatsber. der Berl. Akad.*, 1856 et 1859.

I. — APERÇU GÉNÉRAL SUR LA CHARGE DES DIÉLECTRIQUES.

Soit une lame, mince et large, taillée dans un diélectrique quelconque, et dont les deux faces aient été rendues conductrices par argenture ou par tout autre procédé. Si nous maintenons une de ces faces au potentiel zéro, si nous portons l'autre à un potentiel constant V en la mettant en communication avec une pile, nous nous trouverons dans des conditions simples et bien définies pour étudier les divers phénomènes qui vont se présenter. Le diélectrique se trouve dans un champ électrique uniforme.

D'une façon générale, voici ce qu'on observe :

1° Au moment où l'on établit le contact de la deuxième face avec la pile, c'est-à-dire au moment où l'on porte brusquement cette deuxième face au potentiel V, il se produit une charge brusque de la première face, s'opérant en un temps inappréciable. Je l'appellerai la *charge instantanée,* cette instantanéité n'étant du reste que relative.

2° Il s'établit un courant de charge dont l'intensité décroît rapidement avec le temps. Ce courant peut finir par s'éteindre tout à fait au bout d'un temps plus ou moins long : c'est le cas général dans les diélectriques. Ou bien il peut finir par acquérir une valeur constante qu'on considère en général comme représentant la conductibilité de la substance. Ce dernier cas, si tant est qu'il existe réellement dans les diélectriques, est un cas rare et qui ne se présente que pour un très petit nombre de substances.

3° Lorsqu'on décharge, c'est-à-dire lorsqu'on remet à terre la deuxième face, celle qui était en contact avec la pile, il se produit sur la première face une nouvelle charge brusque égale et de signe contraire à la charge instantanée : c'est la décharge instantanée. Il s'établit aussi un courant de décharge qui est de sens contraire à celui du courant

de charge, et dont l'intensité décroît avec le temps pour finir par s'éteindre tout à fait au bout d'un temps plus ou moins long.

Rien ne prouve du reste que la conductibilité constante soit bien la conductibilité réelle de la substance; en tant qu'interprétation on nage dans l'arbitraire et dans l'inconnu. Il est préférable d'adopter une définition qui serve dans tous les cas et de n'attacher à cette définition aucune portée théorique.

J'appellerai donc *conductibilité au temps* T *le quotient de l'intensité du courant de charge à cet instant par le potentiel de la pile de charge* (celui-ci ayant été établi sur la deuxième face de la lame au temps O).

A l'aide de cette définition, on assimile et l'on peut comparer le phénomène de l'état variable avec celui de l'état constant, s'il existe. Je n'ai pas l'intention de dire que cette conductibilité représente la conductibilité vraie de la substance et que celle-ci soit variable avec le temps; mais cette définition, avec le sens que je lui donne, a l'avantage de ne rien préjuger et de représenter exactement les faits tels qu'ils se passent.

Il est du reste impossible, au point de vue expérimental, de séparer dans le courant de charge deux parties, dont l'une constante et l'autre variable. Leur existence conjointe à un moment donné est une pure hypothèse et une façon de considérer les choses; il est impossible de distinguer autrement que par des conceptions théoriques le courant qui sert à charger la lame de celui qui la traverse réellement.

Une fois ces faits expérimentaux établis et admis comme base de discussion, on peut avoir plusieurs façons de concevoir et d'expliquer les phénomènes. En voici deux entre autres.

Première explication. — La charge brusque, considérée comme instantanée, mesure le pouvoir inducteur de

la substance. Il y a une augmentation de ce pouvoir inducteur avec le temps jusqu'à une certaine valeur.

Le courant résultant de la conductibilité constante de la substance vient se superposer comme effet au courant résultant de l'augmentation du pouvoir inducteur et reste seul lorsque celui-ci aura atteint sa valeur limite. L'intensité du courant qui reste alors, divisée par la différence de potentiel, donne, dans ce mode d'explication, la conductibilité vraie de la substance.

La décharge instantanée correspond de même à la perte instantanée du pouvoir inducteur et la décharge lente au retour de l'augmentation graduelle qui s'était effectuée.

Dans cette manière de voir, on considère le pouvoir inducteur et la charge lente comme les correspondants en quelque sorte de ce que représente en élasticité matérielle le coefficient d'élasticité et l'élasticité résiduelle.

Deuxième explication. — La charge instantanée mesure toujours le pouvoir inducteur. En même temps que cette charge, un courant s'établit qui traverse la lame. Il fait naître dans l'intérieur de celle-ci une force électromotrice, d'un genre particulier, actionnée dans toute l'épaisseur de la matière, en sens inverse de celui de la tension existante et qui croît jusqu'à une certaine valeur ; le plus souvent jusqu'à égaler sensiblement la force électromotrice extérieure et arrêter le courant.

Dans cette manière de voir, la conductibilité réelle est celle du début avant que la force électromotrice inverse ait pris une valeur sensible.

Lorsqu'on décharge, c'est-à-dire lorsqu'on supprime la pile et qu'on remet à terre la face primitivement chargée, la force électromotrice inverse reste seule et donne un courant de décharge de sens inverse du courant de charge et qui cesse petit à petit à mesure que la force électromotrice disparaît.

Quelle que soit l'explication que l'on adopte, il ne faut pas oublier qu'au point de vue des faits il y a une différence absolue à faire entre la charge instantanée dépendant du pouvoir inducteur et la charge lente. L'expérience ne laisse aucun doute à cet égard : ce sont deux phénomènes entièrement différents, dépendant de causes différentes; ainsi toutes sortes d'actions font varier la charge lente et n'altèrent en rien la valeur de la charge instantanée.

L'expérience peut être telle qu'en mesurant le pouvoir inducteur par la charge instantanée on prenne en même temps une partie de la charge lente; c'est imputable aux défectuosités des expériences, lorsqu'on ne peut pas réaliser des charges assez brusques; mais les deux charges sont tellement peu influencées par les mêmes causes qu'on serait tenté de croire qu'elles n'emploient pas le même milieu pour se propager.

La deuxième explication, celle où l'on fait intervenir une force électromotrice inverse, est particulièrement intéressante ; elle semble en effet la plus vraisemblable dans le cas très général où, comme je le montrerai dans ce travail, la conductibilité est due à l'eau contenue dans le diélectrique.

Il résulte de ces considérations que, pour connaître entièrement les propriétés d'un diélectrique, il faut déterminer :

1° Son pouvoir inducteur ;

2° L'intensité du courant de charge à divers moments depuis un temps aussi rapproché que possible du début de la charge jusqu'à ce que l'on ait atteint soit une conductibilité constante, soit l'extinction du courant ;

3° L'intensité du courant de décharge à divers moments.

C'est ce que j'ai essayé de réaliser sur un certain nombre de corps et pour diverses températures.

Je ferai l'exposition de mon travail dans l'ordre suivant :

1° Description des appareils et des méthodes employées;

2° Détermination des pouvoirs inducteurs;

3° Étude du courant de charge et du courant de décharge à diverses températures.

II.— DESCRIPTION DES APPAREILS ET DES MÉTHODES DE MESURE.

DESCRIPTION DU QUARTZ PIÉZO-ÉLECTRIQUE.

Les méthodes que j'ai suivies pour l'étude de la conductibilité dans les diélectriques, et pour celle des pouvoirs inducteurs spécifiques, sont basées sur l'emploi d'un appareil que nous avons fait construire, mon frère et moi, il y a plusieurs années et qui a figuré aux séances annuelles de la Société de Physique, ainsi qu'à l'exposition d'électricité tenue à l'Observatoire en 1885 (1). Je pense qu'il est nécessaire de décrire ici cet instrument et d'en exposer les propriétés avec un certain détail : d'abord parce que toutes les mesures contenues dans ce travail ont été obtenues par son intermédiaire et qu'en conséquence les méthodes employées ne peuvent être comprises qu'une fois ses propriétés bien connues; ensuite parce que son fonctionnement est tellement régulier (jamais il n'a nécessité aucune réparation ni provoqué la répétition d'aucune expérience manquée par sa faute), qu'une fois connu il sera certainement apprécié et employé avec avantage par les physiciens dans la plupart des recherches auxquelles il peut être appliqué.

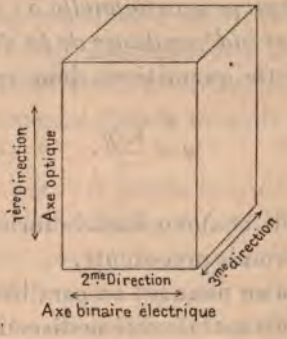
La pièce fondamentale est un quartz taillé de la façon qui va être décrite ci-dessous et fonctionnant en vertu de ses propriétés piézo-électriques.

On sait que certains cristaux, ou plutôt en général tous les cristaux dépourvus de centre de symétrie, jouissent de la propriété de dégager en certains points situés aux extré-

(1) Cet appareil a été construit par M. Bourbouze.

mités d'une même direction des quantités d'électricité égales et de signes contraires, lorsqu'on les soumet à des compressions ou à des tractions suivant certaines directions (¹). Le quartz est l'un de ces corps. L'abondance avec laquelle on le trouve dans la nature, bien plus encore, la pureté et la grosseur de ses cristaux imposent son choix comme préférable de beaucoup à celui de toute autre substance piézo-électrique. Concevons un parallélépipède de quartz, taillé de manière à avoir deux faces normales à l'axe de symétrie ternaire (qui coïncide avec l'axe optique); deux faces normales aux axes de symétrie binaire (lesquels joignent les milieux de deux arêtes verticales du prisme e^2); deux faces parallèles aux faces du prisme, et par conséquent parallèles à la fois à l'axe ternaire et à un des axes de symétrie binaire (*fig.* 1).

Fig. 1.



Si l'on opère une traction (ou une compression) suivant l'axe binaire, il se dégage aux deux extrémités de cet axe des quantités d'électricité égales et de signes contraires, proportionnelles au poids agissant et indépendantes des dimensions du parallélépipède de quartz. Nous appellerons

(¹) J.-P. Curie, *Comptes rendus*, 1880-1881; *Journal de Physique*, 1882.

cette direction l'axe électrique du quartz. On a donc pour une traction dans cette direction

$$q = \mathrm{K}p,$$

K étant une constante caractéristique et p le poids exerçant la traction.

Si l'on opère la traction, suivant la direction de l'axe optique, l'on n'observe aucun effet électrique en aucun point du cristal.

Si l'on opère la traction suivant la troisième direction, c'est-à-dire perpendiculairement à l'axe optique et à l'axe électrique, on observe encore un dégagement d'électricité polaire aux deux extrémités de l'axe électrique. La quantité d'électricité dégagée est encore proportionnelle aux poids agissant, mais elle n'est plus indépendante des dimensions de la plaque. Elle est *proportionnelle à la longueur suivant la troisième direction, justement celle suivant laquelle on tire, inversement proportionnelle à l'épaisseur suivant l'axe électrique et indépendante de la dimension suivant l'axe optique;* cette quantité est donc représentée par la formule

$$q = \frac{\mathrm{K}lp}{e}.$$

Le coefficient K contenu dans la formule est le même que celui de la formule précédente.

Il en résulte qu'en donnant au parallélépipède une longueur suffisante suivant la troisième direction, une épaisseur très faible suivant l'axe électrique, on obtient des plaques de quartz dégageant des quantités d'électricité par traction suivant la troisième direction bien plus considérables que celles qu'elles auraient pu dégager par une traction égale faite suivant l'axe électrique.

Au point de vue pratique, on peut avoir facilement des cristaux de quartz bien purs fournissant des plaques dont la longueur est égale à une dizaine de centimètres. En leur

donnant une épaisseur égale à $0^{mm},5$ suivant l'axe électrique et une largeur égale à 2^{cm} suivant l'axe optique, on peut exercer des tractions montant jusqu'à 5^{kg}, tout en pouvant constater avec l'électromètre l'action de poids de $0^{gr},5$.

On possède donc un instrument capable de dégager des quantités d'électricité proportionnelles aux poids et variables depuis 1 jusqu'à 10000.

En se reportant à la mesure absolue de la constante piézo-électrique du quartz, que nous avons publiée, mon frère et moi, il y a quelques années, on voit que $K = 0{,}062$ (p étant exprimé en kilogrammes et q en unités absolues électrostatiques C.G.S. (1). On se procure donc facilement des lames dégageant une unité absolue C.G.S. électrostatique pour 1^{kg} de traction.

Pour recueillir l'électricité, on rend conductrices les deux faces de quartz normales à l'axe électrique, en les argentant ou simplement en collant dessus deux feuilles d'étain. L'une des faces est reliée constamment à terre; l'autre est mise en communication avec l'électromètre.

La longueur l contenue dans la formule est la distance des deux points a et a'.

L'une des extrémités de la grande longueur du quartz est fixée par une épaisse lame d'étain, à la fois forte et souple, à une traverse métallique qui lui permet de pendre dans l'espace. La partie inférieure supporte un plateau destiné à recevoir les poids tenseurs. Le tout est enfermé dans une cage métallique dont l'intérieur est bien desséché et où sont ménagées de petites ouvertures par lesquelles passent :

1° Latéralement, des tiges conductrices tenues sur des pieds intérieurs en ébonite et permettant de relier les faces du quartz à l'électromètre;

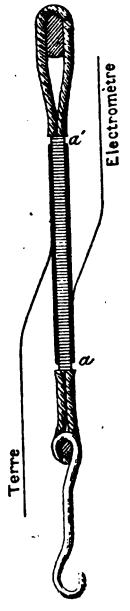
---

(1) La constante piézo-électrique en unités absolues C.G.S. (lorsque p est exprimée en dynes) est égale à $6{,}32 \times 10^{-4}$.

2° A la partie inférieure, une tige à crochet où pend le plateau des poids tenseurs.

La *fig.* 3 permet, du reste, de se rendre compte de la disposition générale de l'instrument.

Fig. 2.



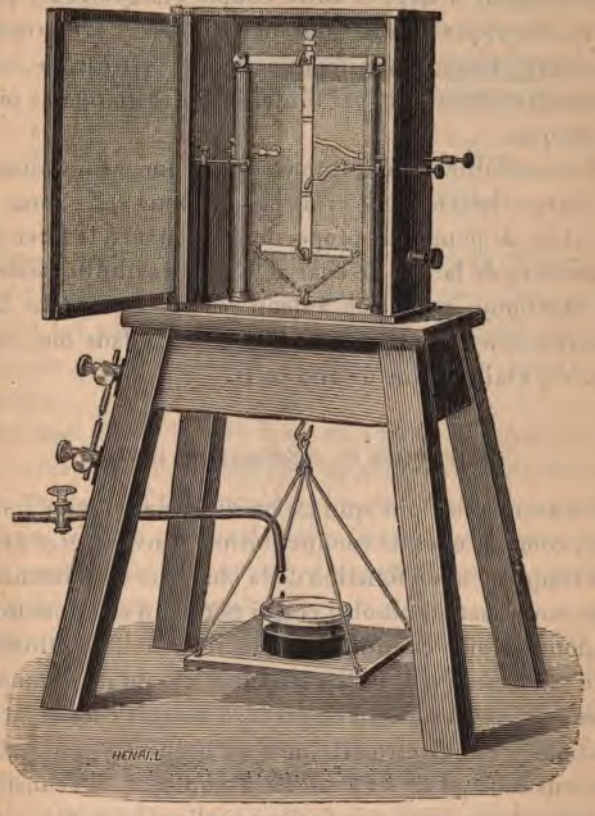
Quartz piézo-électrique.

Cet instrument peut être employé pour divers usages : en particulier, pour la mesure des capacités, des pouvoirs inducteurs spécifiques, des conductibilités faibles et des forces électromotrices. On s'en sert en général en disposant les expériences de manière à maintenir l'image de l'électromètre au zéro. L'électromètre ne fonctionne plus alors que comme électroscope. Je décrirai plus loin l'emploi de cet appareil pour la mesure des pouvoirs inducteurs et pour celle de la conductibilité des diélectriques.

DESCRIPTION DE L'ÉLECTROMÈTRE.

L'électromètre que j'ai employé dans ces mesures était un électromètre à quadrants, rendu apériodique par le système que nous avons indiqué, mon frère et moi, il y a

Fig. 3.



quelques années. Les quatre secteurs étaient en acier aimanté; l'aiguille, très légère, était formée par une feuille d'aluminium au $\frac{1}{40}$ de millimètre d'épaisseur; avec le miroir elle pesait en tout $0^{gr},1$.

Dans ces conditions, on réalise une apériodicité parfaite. Le fil métallique était au $\frac{1}{50}$ de millimètre de diamètre, ce qui permet d'atteindre une grande sensibilité. Je me servais en général de l'instrument en chargeant l'aiguille avec une pile de 50 éléments au bichromate.

L'un des couples de secteurs de l'électromètre restait constamment à terre; l'autre couple était relié au quartz piézo-électrique et à la substance à étudier. L'instrument ne servait jamais, du reste, que comme électroscope, toutes les mesures étant faites par l'intermédiaire du quartz piézo-électrique.

La sensibilité de l'électromètre pour une même variation de charge électrique ne croît pas (comme celle pour une variation de potentiel) proportionnellement à la force électromotrice de la pile de charge. Cette sensibilité passe par un maximum pour une valeur particulière de la force électromotrice de la pile de charge qui, dans mes expériences, était voisine de 100 volts.

DESCRIPTION DU CONDENSATEUR ABSOLU.

On verra plus loin que les mesures de pouvoir inducteur, comme celles de conductibilité, peuvent être calculées simplement en fonction de la charge et des dimensions d'un condensateur absolu, ce qui permet d'éliminer toutes les données mal connues ou difficilement déterminables.

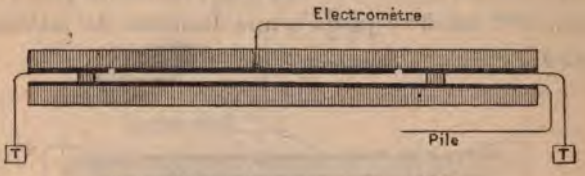
Je me suis servi d'un condensateur absolu de Thompson à lame d'air avec anneau de garde, construit comme je vais l'indiquer, et qui est certainement beaucoup plus parfait que tous ceux qu'on a l'habitude d'employer. La construction en est, du reste, très facile à réaliser (*fig.* 4).

On prend deux lames de verre bien planes, travaillées au tour d'optique au besoin. On perce l'une d'elles en son milieu d'un petit trou. On argente chacune d'elles sur une de ses faces. On trace sur celle qui est percée d'un trou,

à l'aide d'une pointe d'aiguille, un carré qui isole une portion centrale d'un pourtour latéral qui servira d'anneau de garde.

On place les deux lames l'une sur l'autre, les faces argentées en dedans, en les séparant par trois petites cales d'é-

Fig. 4.



Coupe du condensateur à lame d'air.

paisseur connue et constituées par un bon diélectrique (un quartz parallèle à l'axe, par exemple). On a soin de placer les cales de manière qu'elles appuient sur l'anneau de garde et non sur la partie centrale servant aux mesures.

Le trou percé dans la lame de verre à portion centrale sert à relier cette portion avec un contact conducteur et un fil se rendant à l'électromètre. Le pourtour latéral est relié à terre. L'autre plaque de verre est mise en communication avec la pile servant aux expériences. Le tout est maintenu dans une atmosphère bien sèche.

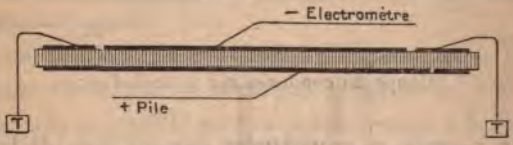
Les condensateurs habituellement employés sont loin de réaliser aussi bien les conditions théoriques, l'espace vide compris entre la portion centrale et l'anneau de garde étant toujours beaucoup trop considérable et les deux portions n'étant jamais exactement dans le même plan.

Dans le condensateur dont je me suis servi habituellement, la surface de la portion centrale utilisée dans les mesures était égale à $138^{cq}, 2$. L'épaisseur des cales était égale à $0^{cm}, 1040$. D'où une capacité de $105^{cm}, 7$ pour l'instrument.

MESURE DES POUVOIRS INDUCTEURS.

On dispose d'abord la substance à étudier de manière à former un condensateur à anneau de garde, réalisant un champ électrique uniforme dont elle constitue le diélectrique. Pour cela, on emploie des plaques aussi larges que possible dans deux directions, dont l'épaisseur peut varier depuis 2^{mm} ou 3^{mm} jusqu'à une fraction de millimètre (*fig.* 5).

Fig. 5.



Coupe d'une lame montée avec anneau de garde.

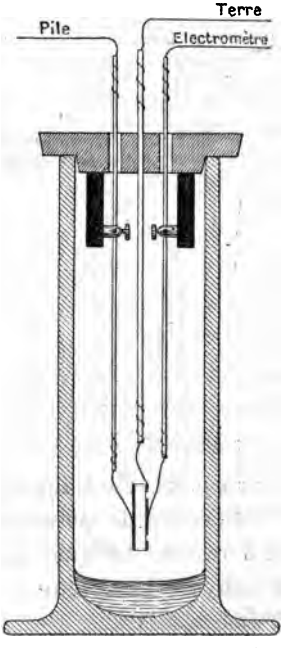
On argente les deux faces pour les rendre conductrices; on les isole l'une de l'autre en enlevant l'argent sur les bords latéraux et, au besoin, sur une partie du pourtour. Enfin, on trace à l'aide d'une pointe d'aiguille, sur l'une des faces, des traits formant une figure géométrique fermée dont il soit possible de mesurer la surface avec exactitude.

On a ainsi sur cette deuxième face, séparés l'un de l'autre, une portion centrale dont on connaît la surface et un pourtour latéral qu'on relie à terre et qui sert à deux fins : 1° comme anneau de garde pour réaliser un champ électrique uniforme; 2° à préserver la portion centrale de la propagation d'électricité par conductibilité superficielle qui pourrait provenir d'une dessiccation défectueuse.

La largeur du trait isolant tracé avec la pointe d'une aiguille est toujours suffisante pour isoler complètement ces deux parties, si l'on maintient les plaques dans une atmosphère parfaitement desséchée. Je me servais à cette fin d'une longue éprouvette dans le fond de laquelle se trouvait de l'acide sulfurique (*fig.* 6).

La lame pendait reliée à trois tiges conductrices, dont deux, fixées au bouchon obturateur par des montants d'ébonite, passaient sans le toucher à travers ce bouchon par des ouvertures percées à cet effet, elles permettaient

Fig. 6.



Coupe d'une lame montée dans une éprouvette desséchante.

d'établir extérieurement les communications avec les diverses parties de la lame.

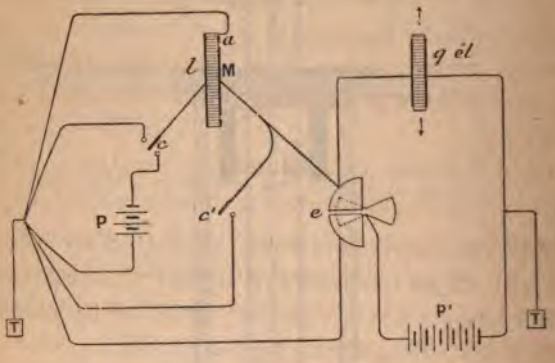
Pour éviter l'influence des fils l'un sur l'autre, on sépare l'éprouvette en deux parties par une bande d'étain collée tout le long de la tige centrale et reliée à terre. Il est bon aussi, pour des expériences précises, de couvrir d'étain la paroi interne de l'éprouvette.

Pour mesurer le pouvoir inducteur d'une substance

ainsi disposée, on porte brusquement la première face de la lame *l* (*fig. 7*) à un certain potentiel en la mettant en contact avec l'un des pôles d'une pile *p*, l'autre pôle étant à terre. Sur la deuxième face, le pourtour latéral *a* servant d'anneau de garde reste constamment relié à terre.

La portion centrale M (*fig. 7*) est unie à la fois à l'élec-

Fig. 7.



tromètre *e* et au quartz piézo-électrique *q él*. Au moment où l'on établit la différence de potentiel entre les deux faces, il se produit à travers la lame une influence électrique fonction du pouvoir inducteur et qui tend à faire dévier l'image de l'électromètre.

Supposons qu'on ait affaire à un diélectrique parfait : cette influence correspond à la mise en liberté d'une certaine quantité finie d'électricité ; en posant ou en enlevant des poids sur le quartz électrique, on peut arriver à compenser exactement cette quantité et, par suite, à maintenir la portion centrale de la seconde face au potentiel zéro.

L'expérience consiste donc à trouver le poids qui, posé brusquement sur le plateau du quartz électrique au moment même où l'on porte la première face à un certain potentiel, maintient l'image de l'électromètre au zéro.

On peut avec avantage se servir à cette fin d'un commutateur et d'un levier solidaires l'un de l'autre et permettant de réaliser mécaniquement au même instant la pose des poids et la mise à la pile.

On peut opérer comme il vient d'être décrit, c'est-à-dire en mesurant la charge instantanée, mais ce n'est possible que si l'on a affaire à un diélectrique presque parfait. Il vaut mieux en général opérer sur la décharge instantanée. Pour cela on commence par charger la lame pendant un temps t, puis on la décharge et l'on mesure la décharge. En opérant mécaniquement, on peut aller très rapidement et réduire le temps de charge à une très petite fraction de seconde.

En définitive, il faut que le commutateur et le levier réalisent successivement et en temps voulu les opérations suivantes : charge de la première face au potentiel v pendant un temps t (la deuxième face étant à terre) ; ouverture de terre de la deuxième face ; décharge de la première face et pose des poids.

Les poids mesurent l'influence faite à travers la lame (d'une épaisseur connue) sur la surface (connue) isolée par le trait d'aiguille. Pour en conclure la valeur du pouvoir inducteur cherché, on pourrait se baser sur la valeur de la constante piézo-électrique du quartz, mais cette méthode présenterait des inconvénients. D'abord elle suppose que la valeur de cette constante est exactement connue ; enfin il faudrait aussi connaître exactement la force électromotrice de la pile.

Il est préférable de s'affranchir de ces causes d'erreurs en faisant une expérience analogue à la première, mais dans laquelle on remplace la lame à étudier par le condensateur absolu à lame d'air que j'ai décrit ci-dessus. Soient e' l'épaisseur des cales et par conséquent la distance des deux lames de verre du condensateur ; s' la surface de la partie centrale ; P' le poids nécessaire pour maintenir

l'image de l'électromètre au zéro ; soient e, s et P les quantités correspondantes dans la plaque à étudier, le pouvoir inducteur π de la substance est simplement donné par le rapport

$$\pi = \frac{P \times \frac{e}{s}}{P' \times \frac{e'}{s'}}.$$

Sa mesure est donc indépendante de la connaissance de la force électromotrice de la pile et de toutes les autres données ci-dessus mentionnées. Elle ne dépend que de la mesure des rapports réciproques de deux épaisseurs, de deux surfaces et de deux poids. Il n'intervient que des rapports dans la mesure parce que le pouvoir inducteur a des dimensions nulles par rapport aux unités fondamentales.

Les quantités e' et s' relatives au condensateur à lame d'air étant du reste déterminées une fois pour toutes, il ne reste donc plus dans une expérience qu'à déterminer l'épaisseur e de la lame à étudier, la surface s de la portion centrale, enfin les poids P et P'. En choisissant la grandeur de la force électromotrice de la pile, on peut se placer dans des conditions favorables pour la mesure des poids P et P' pour que l'erreur relative sur la détermination de leur valeur soit très faible. L'exactitude des déterminations dépend donc surtout de deux éléments, la surface s et l'épaisseur e.

Dans les études sur les diélectriques ordinaires, tels que le verre, l'ébonite, etc., on se procure facilement des surfaces aussi grandes que cela est nécessaire. On a double avantage à se procurer de grandes surfaces : d'abord l'erreur sur leur estimation est faible, puis le champ électrique est d'autant plus uniforme qu'elles sont plus étendues.

Lorsqu'on opère sur des plaques cristallines, on est

forcé de se contenter de ce que la nature a réalisé, et c'est malheureusement très souvent défectueux ; les surfaces utilisables, c'est-à-dire sans fentes, sans neiges ou impuretés intérieures, sont trop souvent restreintes au minimum nécessaire à la possibilité des expériences et loin de réaliser les conditions voulues pour une sérieuse exactitude.

Une autre cause d'erreur entre alors en jeu, celle qui provient de la largeur de l'espace laissé vide par le trait entre la portion centrale et le pourtour latéral. Dans les condensateurs à larges surfaces, l'action de cet espace vide ne donne pas d'erreur appréciable ; mais, dans le cas de condensateurs à petites surfaces, l'action perturbatrice de cet espace vide devient plus sérieuse : elle augmente la valeur obtenue d'une quantité notable.

Cependant, tant qu'on opère sur des substances qu'on peut argenter et dans l'argenture desquelles on peut découper des traits à la pointe d'une aiguille, la largeur de ce trait ($\frac{1}{10}$ de millimètre au maximum) est si faible que l'erreur qui peut en provenir est certainement négligeable. Mais il est des corps qu'il est impossible d'argenter, toutes les matières solubles par exemple ; il en est d'autres qui s'écaillent ou se clivent et qui laissent difficilement tracer un trait fin dans leur argenture avec des pointes d'aiguilles ou tout autre instrument analogue.

On est obligé de tourner la difficulté en collant de l'étain sur les lames, en ayant soin de laisser un espace vide qui détermine une portion centrale et un anneau de garde ; seulement la largeur de cet espace vide est forcément beaucoup plus grande que dans le cas d'une surface argentée rayée à l'aiguille ; l'action perturbatrice doit donc être ici bien plus prononcée et augmenter les valeurs d'une certaine quantité.

La connaissance qu'il faudrait avoir de l'épaisseur

exacte d'une lame mince taillée apporte une cause d'erreur qui empêche, dans des cas où toutes les autres conditions sont favorables, de pousser l'exactitude des mesures aussi loin que la méthode expérimentale pourrait le permettre. En effet, sans parler de la mesure de cette épaisseur, qui comporte déjà une certaine erreur, les sphéromètres n'étant jamais suffisamment exacts, la taille des lames est rarement assez parfaite pour que l'épaisseur soit bien exactement la même partout et, par suite, on est dans l'incertitude sur la valeur réelle à adopter ; ainsi l'on verra plus loin, à propos du quartz, qu'on est limité dans l'exactitude qu'on pourrait essayer d'atteindre, surtout par la mesure de l'épaisseur des lames.

MESURE DE LA CONDUCTIBILITÉ DES DIÉLECTRIQUES.

On se place dans des conditions analogues à celles qui ont été décrites pour la mesure des pouvoirs inducteurs. On monte les plaques de la même façon; seulement il n'y a plus grand inconvénient à laisser un espace vide assez notable entre la partie centrale et l'anneau de garde, car la précision nécessaire est bien moindre que dans la mesure des pouvoirs inducteurs. Les conductibilités varient si fortement et pour tant de causes diverses qu'une précision minutieuse n'a plus ici aucune raison d'être.

On charge la deuxième face avec la pile ; on relie à terre l'anneau de garde, on met en communication la partie centrale et l'électromètre et l'on opère toujours en maintenant au zéro l'image de cet instrument à l'aide de pesées sur le quartz électrique.

La conductibilité à un moment déterminé est mesurée par la valeur des poids qu'il a fallu poser ou retirer sur le quartz électrique pendant un certain laps de temps t. Il faut donc, d'une part, compter la variation de poids et, d'autre part, compter le temps.

Ici, la quantité d'électricité dégagée s'effectuant petit à petit, il faut aussi que la variation de poids s'effectue petit à petit pour maintenir au zéro l'image de l'électromètre. On peut y arriver de deux façons :

1° Avec un écoulement de mercure. Si l'on fait tomber dans un récipient placé sur le plateau du quartz électrique un filet de mercure sortant d'un robinet étroit, le quartz dégage d'une façon continue de l'électricité, et l'on peut régler l'écoulement de manière à compenser exactement et à mesure la quantité d'électricité qui passe à travers le diélectrique. La quantité de mercure écoulée pendant un temps t mesure la quantité d'électricité qui, pendant ce même temps, a traversé la lame diélectrique.

2° On peut encore simplement opérer à la main. Pour cela, on pose graduellement un poids en le tenant constamment à la main, en gardant les yeux fixés sur l'image de l'électromètre et en faisant varier la pesée du poids, de façon à maintenir cette image constamment au zéro. On note enfin le temps qui s'est écoulé pendant la pose complète du poids. Celui-ci mesure la quantité d'électricité écoulée pendant ce temps.

Avec un peu d'habitude on fait par ce deuxième procédé d'excellentes mesures. On arrive même à opérer en quelque sorte machinalement, la main lâche instinctivement le poids plus ou moins selon la nécessité, souvent sans qu'on s'en rende compte. Une bonne précaution consiste à avoir le poignet appuyé, pour donner de la fixité au bras ; c'est même tout à fait nécessaire lorsqu'on opère avec des poids un peu forts, 2^{kg} ou 3^{kg}, par exemple, qu'il faut soutenir graduellement pendant un certain laps de temps.

La commodité de ce mode opératoire m'a fait complètement laisser de côté l'usage du mercure, qui demande une petite installation supplémentaire. L'emploi du mercure deviendrait préférable, dans le cas d'expériences où

une grande précision serait nécessaire et où l'on mesurerait une conductibilité constante; car, une fois l'écoulement réglé, on peut faire durer la mesure un temps assez long pour obtenir la précision qu'on désire atteindre.

En opérant avec des poids, on a une méthode très commode pour étudier les conductibilités variables avec le temps de charge, et cela pour des intervalles aussi rapprochés que possible, se continuant sans interruption si besoin en est; et l'on verra combien c'est utile pour le début des charges, où la variation est souvent très rapide. Il suffit d'opérer à la main comme il a été dit et de passer sans interruption d'un poids au suivant, en notant le temps à chaque changement de poids.

Comme tous les procédés de mesure des conductibilités fondés sur l'évaluation de quantités, cette méthode est très sensible. Il suffit en effet d'opérer sur un temps suffisamment long pour que la quantité d'électricité, si petit que soit le courant, devienne visible à l'électromètre. Il y a cependant une limite pratique, en raison des fuites, des perturbations extérieures, etc., car on est obligé de laisser toute une partie des appareils isolés pendant le temps des mesures et, si celles-ci durent longtemps, on court le risque que les instruments soient influencés par toutes sortes de causes extérieures.

Avec mon appareil on peut mesurer dans de bonnes conditions des intensités de courant variant dans le rapport de 1 à 2000. Pour les intensités les plus faibles il faut $\frac{1}{10}$ de gramme par seconde environ, et pour les plus fortes 200^{gr} par seconde sur le plateau du quartz piézo-électrique, pour compenser l'effet du courant ; mais les conductibilités mesurables peuvent varier dans un rapport beaucoup plus considérable, parce qu'on peut utiliser à volonté une pile d'une force électromotrice de $\frac{1}{10}$ de volt (dérivation prise sur un rhéocorde) pour les conductibilités très grandes, ou de 400 volts pour les

conductibilités très faibles. Les *conductibilités* mesurables varient ainsi dans le rapport de 1 à 10000000 :

Conductibilités mesurables en unités C.G.S. électrostatiques.

La plus faible.....	10^{-4}, la plus forte. 10^{3}
Résistances en ohms correspondantes.	9×10^{15}..... 9×10^{8}

Les *conductibilités spécifiques* mesurables sont réparties sur une échelle encore plus considérable, parce que l'on peut employer la substance sous forme de plaque très mince et de grande surface ou sous forme de fil étroit et long. Si, par exemple, on se procure des plaques de $\frac{1}{10}$ de millimètre d'épaisseur et de 10^{cq} de surface, la dernière conductibilité spécifique mesurable sera de l'ordre de grandeur de 10^{-7} (correspondant à une résistance de 10^{19} ohms) et si, au contraire, on a un fil de 10^{cm} de long et de 1^{mmq} de section, la plus grande conductibilité spécifique mesurable sera de l'ordre de grandeur de 10^{6}. Rappelons comme terme de comparaison que la conductibilité spécifique du cuivre est égale à $5,5 \times 10^{17}$ en unités C.G.S. électrostatiques.

Comme pour le pouvoir inducteur, on peut calculer les conductibilités en éliminant la force électromotrice, la constante du quartz, etc., et finalement avoir leurs valeurs en fonction seulement des dimensions du condensateur absolu à lame d'air.

En effet, soient C la conductibilité, I l'intensité du courant, E la force électromotrice, q la quantité d'électricité qui passe pendant le temps t, on a

$$I = CE, \qquad q = It = CEt;$$

soient K la constante du quartz piézo-électrique, p le poids qui, posé sur le quartz électrique, dégage la quantité q; on a

$$q = Kp = CEt;$$

d'autre part, soient γ la capacité électrostatique du condensateur, p' le poids qu'il faut poser sur le quartz électrique pour porter ce condensateur au potentiel E et q' la quantité d'électricité correspondante; on a successivement

$$q' = \gamma E = K p', \qquad K = \frac{\gamma E}{p'};$$

éliminant K et E, on a finalement

$$C = \frac{p}{p'} \frac{\gamma}{t}.$$

On peut remarquer que, dans cette façon de déterminer C, rentrent simplement $\frac{p}{p'}$ qui est un rapport et $\frac{\gamma}{t}$ qui est une vitesse.

Détails secondaires des expériences.

L'une des plus grosses difficultés que j'aie rencontrées dans cette étude réside dans l'obtention de températures constantes pendant des temps suffisamment longs. La conductibilité des diélectriques varie en effet dans des proportions énormes avec la température; une variation d'un ou deux dixièmes de degré altère la forme des courbes, rend douteuses les expériences faites avec le plus de soin. J'ai poussé l'étude des variations dans les intensités de propagation pendant des temps souvent fort longs. Or il est déjà difficile, surtout aux températures ordinaires, de maintenir pendant plusieurs heures une température suffisamment constante; cela devient presque impossible lorsque les expériences durent plusieurs jours, comme certaines d'entre elles que j'ai continuées pendant dix jours et même plus.

Dans les expériences faites à la température ordinaire, je me servais de hautes éprouvettes déjà décrites à propos du pouvoir inducteur, chacune immergée dans un grand

vase d'eau. Grâce à cette disposition, la substance se trouvant à la partie inférieure de l'éprouvette était entourée d'eau de tous côtés tout en étant maintenue dans une atmosphère parfaitement desséchée. Un thermomètre divisé en dixièmes de degré était placé dans l'intérieur de l'éprouvette, de manière que le réservoir fût aussi près que possible de la lame et que leurs températures se suivissent pas à pas.

Dans les études à chaud, j'ai opéré parfois avec une étuve à huile, ce qui est commode en ce que l'on peut avoir facilement toutes les températures que l'on désire ; mais on peut se heurter à de grandes difficultés pour arriver à les régler d'une manière un peu délicate et à les maintenir réellement constantes ; les régulateurs simples fonctionnent en général d'une façon très grossière, le gaz subit de telles variations de pression qu'il faut d'abord régler celle-ci par un premier régulateur. La variation de la température ambiante réagit du reste d'une façon très notable sur celle de l'étuve.

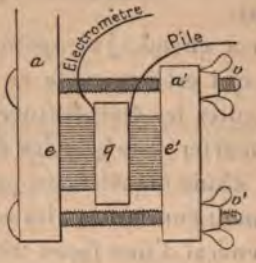
Il vaut mieux, toutes les fois qu'on peut le faire, se servir de vapeurs : vapeurs d'eau, de chloroforme, d'aniline, etc. J'employais, soit comme bain d'huile, soit comme vase à vapeurs, des étuves à double paroi, dans la partie interne desquelles la lame pendait fixée à un système analogue à celui décrit pour les expériences à la température ordinaire. Seulement les tiges d'ébonite se trouvaient placées extérieurement : on évitait ainsi le ramollissement qu'elles auraient éprouvé sous l'influence de la chaleur.

Dans quelques expériences sur la dessiccation des corps, je voulais opérer entièrement à l'abri de l'humidité ; je ne pouvais ni argenter les plaques ni les monter avec de l'étain collé. J'employais alors une espèce de pince représentée par la *fig.* 8, et qui était placée dans une des longues éprouvettes desséchantes.

Les pièces a et a' étaient en bois ; l'une a, qui était fixe,

servait de montant fixé dans le bouchon de l'éprouvette, l'autre a' était mobile. A ces pièces étaient fixés deux carrés d'ébonite recouverts d'étain sur leurs faces internes. La plaque q à étudier était placée entre les deux ébonites. Le tout était serré fortement à l'aide de deux vis à écrou v

Fig. 8.



Pinces pour études exemptes de toute humidité.

et v'. On était ainsi bien sûr du contact des étains sur la substance, sans qu'aucune humidité pût intervenir.

Les piles dont je me suis servi pour les charges ont été très diverses. Elles présentent toutes des inconvénients. J'ai employé des éléments Latimer Clark montés dans de petits vases de verre, mais ces éléments sont très incommodes et varient trop lorsqu'on est obligé de les manipuler en s'en servant fréquemment; de plus, il est difficile d'en avoir une quantité suffisante pour obtenir des potentiels élevés.

Je me suis servi aussi de piles Daniell (éléments Callaud) montées dans des tubes de verre allongés et dans lesquelles le sulfate de zinc était séparé du sulfate de cuivre par des rondelles en carton d'amiante. Ces éléments sont très constants.

Pour des potentiels élevés, la plus commode des piles que j'aie employée est encore la pile à bichromate, zinc et charbon. Cette pile était montée dans de petits godets réu-

nis par groupe de 50 et fixés sur des planchettes formant montants; tous les zincs et les cuivres étaient fixés à part sur une autre planchette et placés de telle façon qu'on pouvait les immerger facilement au commencement de chaque série d'expériences et les retirer à la fin pour les laver; ce système permet à la pile de se conserver assez longtemps. Bien que cette pile ne soit pas très constante en général, on peut compter qu'elle ne varie pas de plus de $\frac{1}{100}$ de sa valeur en quelques heures, lorsqu'elle ne travaille que sur des résistances considérables. Cette pile permet d'employer des potentiels assez élevés; ainsi, avec 6 piles semblables de 50 éléments, j'avais à ma disposition et j'ai fréquemment utilisé des potentiels montant à plus de 500 volts, ce qui permet déjà d'agir, en tant que tension, sur une échelle assez étendue.

III. — POUVOIRS INDUCTEURS DE DIVERS CRISTAUX.

J'ai décrit plus haut la méthode générale que j'ai suivie pour la détermination des pouvoirs inducteurs; elle était appliquée telle quelle, soit en employant le commutateur et le levier pour établir les contacts et les levées de poids, soit en opérant à la main; j'agissais généralement sur la décharge instantanée faite après un temps de charge court.

L'action du temps de charge sur la valeur du pouvoir inducteur est très variable avec les diverses substances; il en est sur lesquelles un temps de charge variant de $\frac{1}{50}$ de seconde environ à une seconde produit sensiblement le même effet; d'autres, au contraire, sont fortement influencées par la longueur du temps de charge; la différence provient surtout du commencement de la courbe de charge lente, dont on prend une portion en même temps que la charge instantanée correspondant au pouvoir inducteur.

En général, mes expériences ne correspondent pas à des temps de charge très courts. Je n'étais outillé ni pour me-

surer ni même pour employer avec certitude des charges extrêmement rapides. On peut compter en moyenne que les valeurs que je donne pour le pouvoir inducteur correspondent à des temps de charge variant de $\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{2}$ seconde environ.

QUARTZ.

Cette substance, cristallisant dans le système ternaire, doit posséder deux pouvoirs inducteurs principaux : l'un correspondant aux plaques parallèles à l'axe, l'autre aux plaques perpendiculaires à l'axe.

C'est en effet ce qui paraît avoir lieu. Je dis « paraît avoir lieu » parce que les expériences les plus soignées conduiraient à adopter trois valeurs plutôt que deux : une valeur correspondant aux plaques perpendiculaires à l'axe optique, une autre correspondant aux plaques parallèles à l'axe optique et à une face du prisme, une troisième enfin correspondant aux plaques parallèles à l'axe optique et perpendiculaires à l'axe électrique. Mais ces valeurs sont très voisines les unes des autres et l'on peut, en somme, considérer les différences comme atteignant la limite des erreurs d'observation.

Un fait à remarquer, c'est le peu d'influence de la conductibilité sur la valeur des pouvoirs inducteurs. Les plaques de quartz perpendiculaires à l'axe et celles qui lui sont parallèles, si semblables au point de vue du pouvoir inducteur, diffèrent entre elles du tout au tout en tant que conductibilité. Ainsi que nous le verrons plus loin, à la température ordinaire, les lames parallèles à l'axe ont une conductibilité ou charge lente sensiblement nulle; celle des plaques perpendiculaires est relativement considérable; cette grande différence n'agit donc pas pour augmenter la valeur de l'un des pouvoirs inducteurs, puisque les deux valeurs diffèrent entre elles à peine de 1 pour 100. On voit là une séparation complète entre les causes ou la manière d'être et de se propager de ces deux phénomènes.

MM. Romick et Nowach, qui ont étudié le quartz par la méthode oscillatoire due à M. Boltzmann, indiquent comme valeur du pouvoir inducteur correspondant à une seconde de charge le nombre 4,6. Ils ne disent pas si cette valeur correspond à une direction définie.

J'ai opéré sur un assez grand nombre d'échantillons; je vais énumérer les valeurs obtenues avec plusieurs d'entre eux pour donner une idée de la grandeur des variations qu'on observe. Ces variations sont toujours imputables aux plus ou moins bonnes conditions des expériences, perfection des montages, constances des piles, non-influence des divers fils, etc. Il ne semble pas que le pouvoir inducteur varie d'une quantité appréciable en passant d'un échantillon à un autre taillé dans la même direction.

Je donnerai plus loin en détail l'étude des quatre principales lames, celles dont j'ai poussé l'examen jusqu'à la limite de ce que je pouvais faire comme exactitude.

J'ai fait figurer sur le Tableau l'épaisseur de chaque lame et la surface de la portion centrale utilisée; les mesures réunies par une accolade ont été faites sur une même lame.

Quartz perpendiculaires à l'axe optique.

Pouvoir inducteur.	Épaisseur.	Surface utilisée.
	cm	cq
4,55	0,07	5,0
4,65	0,16	4,45
4,55	0,0525	2,6
4,53	0,0691	14,15
4,63		
4,54	0,107	6,7
4,56		
4,66		
4,63		
Moyenne		4,59

Quartz parallèles à l'axe optique.

Pouvoir inducteur.	Épaisseur.	Surface utilisée.
	cm	cq
4,65	0,07	2,3
4,60	0,0075	2,35
4,68	0,2	10,5
4,52		
4,64		
4,46		
4,45	0,092	3,2
4,51		
4,41	0,067	14,0
4,47		
Moyenne		4,54

On voit, en comparant les moyennes finales, résultant de ces Tableaux, que le pouvoir inducteur des plaques perpendiculaires à l'axe paraît un peu plus fort que celui des plaques parallèles à l'axe.

Cependant, il ne faut pas accepter ce résultat avec trop de confiance; la différence est si faible qu'elle est inférieure aux divergences des expériences entre elles. Les expériences suivantes, beaucoup plus soignées, faites sur quatre lames larges, aussi bien montées et mesurées que possible, conduisent à des nombres légèrement plus faibles.

La plaque que j'appellerai *a* est une plaque parallèle à la face du prisme et par conséquent aussi parallèle à l'axe optique.

La plaque *b* est parallèle à l'axe optique et perpendiculaire à l'axe électrique.

Les plaques *c* et *d* sont perpendiculaires à l'axe optique.

Les plaques étaient argentées, la portion centrale était séparée du pourtour servant d'anneau de garde par un trait d'aiguille très fin; sa largeur n'excédait jamais $\frac{1}{10}$ de millimètre.

La surface était mesurée à la machine à diviser employée

avec son microscope, et connue d'une façon parfaite; la vis de la machine ayant été étudiée avec un mètre étalon, il n'y a aucune erreur à craindre provenant de cette donnée; les surfaces étaient du reste assez étendues. Ainsi la portion centrale de la lame *a* avait $19^{cq},197$; celle de la lame *b* avait $12^{cq},61$, celle de la lame *c* $12^{cq},593$, celle de la lame *d* $6^{cq},557$.

Les épaisseurs sont malheureusement bien plus difficiles à déterminer exactement : 1° en raison de l'imperfection de la taille des lames, lesquelles n'ont jamais exactement partout une épaisseur identique; 2° en raison de l'imperfection des sphéromètres, dont l'exactitude pour des mesures de précision sérieuse laisse beaucoup à désirer. Elle était donc bien moins exactement connue que les surfaces.

La lame *a* présentait des variations de $0^{c},0007$ entre ses diverses extrémités. Son épaisseur moyenne était de $0^{cm},0674$. On ne peut guère la supposer connue qu'à $\frac{1}{200}$ près.

La lame *b* était plus épaisse. Au centre on avait $e = 0^{cm},2167$, sur les bords $e = 0^{cm},2161$; en prenant la moyenne, on a $e = 0^{cm},2164$ qui doit être exacte à $\frac{1}{1000}$ près.

La lame *c* avait une épaisseur moyenne de $0^{cm},0697$ avec des variations de $0^{cm},0003$; on doit avoir *e* à $\frac{1}{200}$ près.

La lame *d* avait une épaisseur moyenne de $0^{cm},1065$.

Les expériences étaient faites successivement sur deux des lames et sur le condensateur avec une même pile, de telle sorte que, le condensateur eût-il apporté une cause d'erreur particulière, les rapports des lames entre elles n'en restent pas moins calculables et indépendants de cette erreur. J'ai employé dans trois séries d'expériences une pile Daniell de 17 éléments, une pile au bichromate de 10 éléments valant environ 17 daniells, et une pile au bichromate de 20 éléments valant environ 34 daniells. Du reste, ainsi

que je l'ai montré plus haut, la force électromotrice s'élimine dans le calcul et n'a pas besoin d'être connue.

Voici les résultats bruts de quelques expériences :

Lames.	Poids sur le quartz électrique.	$\frac{e}{s}$.	Pouvoir inducteur.
Lame a.....	2105	0,0350	4,47
Condensateur...	2195	0,0007526	
Lame b.....	471	0,01703	4,515
Condensateur...	2360	0,0007526	
Lame c.....	1475	0,00546	4,55
Condensateur...	2360	0,0007526	
Lame d.....	540	0,0160	4,56
Condensateur...	2472	0,0007526	

En considérant ce Tableau, on voit que les deux plaques perpendiculaires à l'axe optique, plaques c et d, donnent des valeurs qui concordent entre elles et qui sont légèrement supérieures à celles que donnent les lames parallèles à l'axe. Mais les valeurs de ces deux dernières présentent entre elles une différence assez grande pour que la lame b, normale à l'axe électrique, se rapproche plus des lames perpendiculaires à l'axe que de la lame a parallèle à la face du prisme.

Ces valeurs sont en somme très voisines ; elles ne diffèrent entre elles que de $\frac{1}{100}$ à $\frac{2}{100}$ et l'on peut considérer cette approximation comme rentrant dans la limite des erreurs possibles : on ne doit donc pas considérer ces expériences comme établissant l'existence de trois valeurs distinctes pour le pouvoir inducteur du quartz. Cependant il était nécessaire de signaler la possibilité d'interpréter les expériences dans ce sens.

Il est certain aussi que, si l'on n'avait pas des raisons théoriques sérieuses pour assimiler les deux valeurs des plaques parallèles, on serait tenté de conclure qu'elles sont différentes.

Si on les considérait comme telles, on pourrait rapprocher ce fait de celui que Savart a obtenu en faisant vibrer les plaques p et $e^{\frac{1}{2}}$ qui ont entre elles des relations analogues à celles de nos deux espèces de faces parallèles à l'axe et qui lui ont fourni des résultats indiquant une élasticité différente.

En définitive, l'expérience a donné les valeurs suivantes pour les pouvoirs inducteurs du quartz dans les diverses directions :

Plaque perpendiculaire à l'axe optique.....	4,555
Plaque parallèle à l'axe optique et perpendiculaire à l'axe électrique.....	4,515
Plaque parallèle à l'axe optique et à la face du prisme.	4,47

Si l'on prend la moyenne des deux valeurs des plaques parallèles à l'axe optique, on pourra adopter :

Plaque perpendiculaire à l'axe optique..	4,55
Plaque parallèle à l'axe optique.....	4,49

Ces valeurs sont beaucoup plus fortes qu'il ne faudrait pour s'accorder avec la loi de Maxwell. Elles atteignent presque le double du carré des indices, ainsi qu'on peut s'en rendre compte en les comparant aux valeurs ci-dessous, qui correspondent à la raie D,

$$\omega^2 = 2,38465, \qquad \varepsilon^2 = 2,4130.$$

On peut faire remarquer cependant que le sens de ces valeurs est en accord avec celui voulu par la théorie, le quartz étant un cristal positif.

La longueur du temps de charge n'exerce pas une influence aussi grande qu'on aurait pu le supposer, surtout avec les plaques c et d, dont les conductibilités sont notables. J'ai déterminé sur les lames b et c les pouvoirs inducteurs, en chargeant soit pendant une seconde, soit

pendant $\frac{1}{50}$ de seconde environ, à l'aide d'un commutateur rapide :

Temps de charge.	Lame *b*.	Lame *c*.
$\frac{1}{50}$ de seconde.....	4,515	4,55
1 seconde.....	4,54	4,60

On peut remarquer que ces deux lames ont varié dans des proportions analogues; cependant la lame *b* est presque complètement isolante, elle ne laisse passer que des traces de charge lente à partir de la première seconde. La lame *c*, au contraire, est très conductrice; elle est traversée à partir d'une seconde par un courant d'abord très rapide, puis qui diminue avec le temps.

SPATH.

Le spath, cristallisant dans le système ternaire, doit posséder deux valeurs différentes principales de pouvoir inducteur. J'ai opéré sur deux plaques perpendiculaires à l'axe et sur une plaque parallèle à l'axe, pour avoir les valeurs des pouvoirs inducteurs principaux; enfin, sur une plaque parallèle au clivage, pour vérifier si la valeur obtenue était bien intermédiaire entre les deux autres.

Les lames de spath sont très difficiles à bien monter pour les expériences. Lorsqu'on se contente de les monter avec de l'étain collé, c'est évidemment facile; mais si ce procédé donne des résultats suffisants pour l'étude de la conductibilité, il devient très défectueux pour celle des pouvoirs inducteurs, où la largeur de l'espace vide entre la portion centrale et son anneau de garde exerce une influence très pernicieuse.

Il est donc nécessaire d'argenter les lames, ce qui s'effectue sans difficulté; mais lorsqu'on veut tracer un trait fin qui enlève cette argenture avec netteté, on rencontre des obstacles difficiles à surmonter convenablement. Le

spath s'éraille, résiste au passage de la pointe dure; si l'on force, il saute de petits éclats formant des coins aigus dans la surface du cristal. On est obligé de recommencer de nombreuses fois, en faisant repolir chaque fois les surfaces, avant d'arriver à obtenir un résultat satisfaisant.

Les plaques dont on peut disposer sont beaucoup moins larges que celles qu'on peut obtenir en quartz. Elles sont aussi beaucoup plus fragiles et l'on est obligé, en tant qu'épaisseur, de ne pas descendre au-dessous de $1^{mm},5$ à 2^{mm}; sinon, elles se cliveraient à la moindre tentative de désargenture. Les surfaces utilisées variaient de 4^{cq} à 8^{cq}.

Lames.	Poids sur le quartz électrique.	$\frac{e}{s}$.	Pouvoir inducteur.	
Spath parallèle.....	364	0,0044	8,485	
Condensateur.....	2507	0,0007526		
Spath perpendiculaire..	270	0,0521	7,99	
Condensateur.....	2340	0,0007526		
Spath perpendiculaire..	»	»	7,8	8,26
Autres mesures.....	»	»	7,96	8,08
Spath de clivage.....	»	»	8,44	

En comparant directement la plaque parallèle aux deux plaques perpendiculaires, sans l'intermédiaire du condensateur, on trouve, pour l'une, un rapport de 1,05 et, pour l'autre, 1,06, ce qui correspond aux valeurs du Tableau ci-dessus. Le rapport de la plaque parallèle comparée à la plaque de clivage a été trouvé égal à 1,004, ce qui paraît beaucoup plus voisin de l'unité qu'il ne conviendrait; la valeur devrait se rapprocher plutôt de celle des plaques perpendiculaires à l'axe, et c'est le contraire qui paraît avoir lieu; en définitive, on peut adopter, pour les pouvoirs inducteurs principaux, les nombres suivants :

Plaques parallèles à l'axe.....	8,48
Plaques perpendiculaires à l'axe.....	8,02

MM. Romick et Nowach avaient trouvé les valeurs suivantes :

$$7{,}7;\quad 7{,}5;\quad 8{,}4.$$

La valeur relative aux plaques parallèles est plus forte que celle relative aux plaques perpendiculaires. C'est le sens en rapport avec la théorie de Maxwell, le spath étant un cristal optiquement négatif. Mais les valeurs du pouvoir inducteur sont beaucoup plus fortes que ne le voudrait cette théorie; elles sont au moins trois fois plus fortes que le carré des indices, ainsi qu'on peut s'en rendre compte; on a (raie D)

$$\omega^2 = 2{,}7505, \qquad \varepsilon^2 = 2{,}2645.$$

L'influence du temps de charge ne peut être que très faible. La conductibilité est, en effet, constante dès le début et pendant un temps fort long. Or, il n'y a que les corps dont la conductibilité au début tend vers l'infini qui donnent des variations notables du pouvoir inducteur avec le temps de charge. Je reviendrai plus loin sur cette question.

TOURMALINE.

J'ai opéré sur diverses tourmalines vertes; les unes étaient assez claires, c'est-à-dire bien transparentes sous une épaisseur de $0^{cm},5$; une autre était opaque en plaque un peu épaisse, mais pure et devenant transparente en lames minces, et d'un beau vert.

Malheureusement, il est presque impossible d'avoir des plaques d'une grande surface et en même temps très pures; les meilleures déterminations ci-dessous ont été faites sur deux petites plaques dont la surface utilisée n'avait que $0^{cq},5$ et $0^{cq},7$. L'épaisseur de ces plaques, dont nous adopterons les nombres, était bien régulière et égale à $0^{cm},036$.

On se trouve donc ici dans de moins bonnes conditions

pour déterminer les pouvoirs inducteurs qu'avec le quartz ou le spath. Il convient cependant de dire que l'on regagne sur l'épaisseur, qui peut être faible, d'où résulte un bon champ électrique uniforme, une partie de l'exactitude que fait perdre le peu d'étendue de la surface; puis les lames se laissent argenter et monter dans la perfection. Les diverses déterminations faites dans des conditions analogues ont, du reste, été toujours concordantes.

Seulement, une cause d'incertitude bien plus grave provient de la grande variation des pouvoirs inducteurs avec le temps de charge. Des valeurs 6 et 7 obtenues pour le temps d'une seconde, on tombe jusqu'au voisinage de 5 pour un temps de charge très court. La courbe de charge pouvait, du reste, permettre de prévoir ce résultat; la conductibilité, très forte au début, s'éteint avec une rapidité extrême.

N'étant pas outillé pour faire des mesures sérieuses avec des temps très courts, en particulier pour obtenir ces temps plusieurs fois identiques, j'ai préféré déterminer les valeurs correspondant à un temps de charge égal à une seconde environ. Le Tableau suivant représente les résultats obtenus sur diverses plaques:

Tourmalines perpendiculaires à l'axe.	6,315	6,17	6,05
Tourmalines parallèles à l'axe.....	7,14	7,1	»

J'adopterai le dernier nombre de chaque rangée comme représentant les deux pouvoirs inducteurs principaux, parce que ces déterminations ont été très soignées, puis parce qu'elles ont été faites sur deux plaques, une perpendiculaire et une parallèle, provenant d'un même cristal très pur; j'en ai rapporté les surfaces et les épaisseurs plus haut. On peut donc adopter comme valeur correspondant à un temps de charge égal à une seconde :

Plaques parallèles à l'axe.....	7,10
Plaques perpendiculaires à l'axe....	6,05

Les plaques parallèles à l'axe sont plus fortes que celles perpendiculaires. C'est le sens en accord avec la théorie optique, la tourmaline étant un cristal négatif; mais les valeurs sont au moins trois fois plus fortes que le carré des indices. On a, en effet, pour les tourmalines vertes analogues à celles que j'ai employées

$$\omega^2 = 2,70, \qquad \varepsilon^2 = 2,63.$$

Le genre de symétrie particulier aux tourmalines permettait de supposer que le pouvoir inducteur des plaques normales à l'axe optique changerait avec le sens de la tension électrique. L'expérience n'a pas confirmé cette manière de voir.

BÉRYL.

J'ai opéré sur deux plaques de béryl parfaitement pures et incolores. Elles furent argentées et montées presque parfaitement.

Les épaisseurs étaient de $0^{cm},138$ et $0^{cm},148$.

Les surfaces étaient de $3^{cq},81$ et $1^{cq},63$.

Les pouvoirs inducteurs paraissent encore ici être très variables avec le temps de charge; les valeurs suivantes correspondent à un temps de charge égal à une seconde :

Plaques perpendiculaires à l'axe....	6,24
Plaques parallèles à l'axe.....	7,58

Le sens de ces valeurs est en accord avec la théorie optique, le béryl étant négatif; mais ces deux valeurs sont beaucoup trop fortes. Les carrés des indices sont

$$\omega^2 = 2,50, \qquad \varepsilon^2 = 2,48.$$

MICA.

J'ai déterminé un des pouvoirs inducteurs du mica, celui relatif aux plaques perpendiculaires à l'axe ou pseudo-axe de symétrie, c'est-à-dire, par conséquent, celui

des lames de clivage. Il est de toute impossibilité d'avoir, normalement à cette direction, des plaques possibles pour déterminer un pouvoir inducteur.

J'ai opéré sur deux micas différents, tous deux étant des micas potassiques incolores : l'un dont j'ignore la provenance ; l'autre est celui employé par M. Carpentier pour la construction de ses condensateurs.

Les nombres trouvés doivent être trop forts pour deux raisons : 1° ces micas avaient été montés en collant de l'étain sur les faces ; le mica s'argente bien, mais, lorsqu'on veut découper à la pointe dans l'argenture une portion centrale, on raye la substance, on en détache des paillettes et l'on n'obtient aucun bon résultat ; 2° la courbe de charge variant très rapidement pendant les premiers instants, le pouvoir inducteur doit être très variable avec le temps. C'est, du reste, ce qu'on savait déjà. Ainsi, pour un temps de charge très court, une fraction minime de seconde, j'ai trouvé, comme pouvoir inducteur, 4,6 ; tandis que pour un temps de charge correspondant à une seconde j'ai trouvé pour valeur 8,0.

TOPAZE.

Je n'ai opéré que sur une petite plaque de topaze incolore, parallèle au clivage. Elle était argentée et bien montée ; la surface était malheureusement trop petite.

Pouvoir inducteur.....	6,56
Carré de l'indice.....	2,61

SOUFRE.

Le pouvoir inducteur du soufre a déjà été déterminé par Boltzmann, pour les trois directions principales, dans un travail dont les résultats ont une importance capitale. Boltzmann a montré, en effet, que les trois pouvoirs in-

ducteurs coïncident exactement avec les carrés des indices de réfraction.

C'est le seul corps solide que l'on connaisse pour lequel une telle vérification se réalise, puisqu'en général les valeurs diffèrent du tout au tout. Il était intéressant de vérifier au moins l'une des valeurs; j'ai donc fait une détermination du pouvoir inducteur du soufre, mais sur une seule direction, qui malheureusement était oblique par rapport aux directions principales.

J'ai trouvé pour valeur 4,0.

Les nombres de Boltzmann correspondant aux différents axes sont 4,773, 3,970 et 3,811, dont la moyenne est 4,11.

Les carrés des indices sont 4,596, 3,886 et 3,591, dont la moyenne est 4,02.

Il y a donc concordance entre les mesures de Boltzmann et les miennes, et aussi concordance avec la valeur du carré de l'indice.

GYPSE.

J'ai déterminé le pouvoir inducteur du gypse qui correspond à une lame de clivage. Cette matière ne se laisse pas argenter en raison de sa solubilité; j'ai donc été obligé de la monter à l'étain collé. Le vide de l'anneau de garde était assez large; la valeur trouvée doit, par conséquent, être un peu trop forte.

J'ai trouvé pour valeur du pouvoir inducteur le nombre 6,33.

Le carré de l'indice moyen est 2,32.

SEL GEMME.

Bien que le sel gemme cristallise dans le système cubique et que, par conséquent, il fût à peu près évident d'avance qu'il ne devait présenter qu'une seule valeur de pouvoir inducteur, j'ai opéré sur plusieurs échantillons

taillés dans diverses directions : les uns parallèlement aux faces du cube ; d'autres, aux faces de l'octaèdre ; d'autres enfin, aux faces du dodécaèdre.

M. Voigt (¹) a montré, en effet, que les coefficients d'élasticité étaient différents dans le sel gemme pour les plaques taillées dans ces trois directions, et je voulais voir si le pouvoir inducteur ne donnerait pas quelque chose d'analogue. Cela ne paraît pas être et l'on retrouve (aux approximations des expériences près) la même valeur dans toutes les directions.

Il est impossible d'argenter le sel gemme, en raison de sa solubilité ; on est donc obligé de se contenter de monter les lames en collant de l'étain sur les faces, en laissant le plus petit espace possible entre la portion centrale et l'anneau de garde. En revanche, on peut avoir de grandes surfaces.

Le Tableau suivant contient les résultats relatifs aux divers échantillons. Chacune de ces mesures porte sur une plaque différente.

Les épaisseurs étaient toutes voisines de $0^{cm},2$, les surfaces d'environ 4^{cq}.

				Moyenne.
Face du cube.....	6,10	5,91	5,92	5,97
Face de l'octaèdre....	5,75	5,87	»	5,81
Face du dodécaèdre..	5,78	»	»	5,78

On voit que ces trois nombres sont très voisins les uns des autres ; cependant les déterminations relatives aux faces cubiques sont toutes légèrement plus fortes que celles correspondant aux deux autres directions.

Je ne pense pas qu'il y ait lieu de conclure à une différence dans les pouvoirs inducteurs, surtout si l'on songe que les lames, étant montées à l'étain, se trouvaient dans des

(¹) *Ann.* Erganzungsband, t. VII.

conditions peu favorables pour obtenir des déterminations très précises. On peut prendre pour valeur la moyenne générale, soit 5,85.

Le carré de l'indice est 2,38.

Ce travail était fait et rédigé lorsque j'ai eu connaissance d'un travail récent fait par M. Braunn (1), dans lequel ce savant se propose de déterminer si le pouvoir inducteur du sel gemme ne varie pas avec la direction. Il trouve comme moi des valeurs légèrement différentes et, à peu de chose près, des mêmes quantités, mais pouvant aussi rentrer dans la limite des erreurs expérimentales. M. Braunn n'a pas déterminé la valeur absolue du pouvoir inducteur du sel gemme, mais seulement les valeurs relatives de ses diverses plaques.

ALUN.

J'ai opéré sur deux directions de faces, l'une parallèle aux faces du cube, l'autre aux faces de l'octaèdre, pour vérifier si le pouvoir inducteur ne varie pas avec la direction.

Il est nécessaire de monter les plaques en collant de l'étain sur les faces, la solubilité de cette substance empêchant de l'argenter; les déterminations doivent être légèrement trop fortes.

L'épaisseur des morceaux était d'environ $0^{cm},2$, la surface utilisée de $4^{eq},5$. J'ai trouvé :

Face du cube.....	6,49
Face de l'octaèdre.....	6,32

Ces valeurs sont très voisines; on peut adopter la moyenne 6,36 pour le pouvoir inducteur de l'alun.

Le carré de l'indice est égal à 2,2.

---

(1) BRAUNN, *Annales de Wiedemann*, t. XXXI, p. 855.

FLUORINE.

L'échantillon dont je me suis servi était parfaitement incolore et remarquablement pur; c'était une plaque parallèle à la face de l'octaèdre.

Quelques petites fentes, dont il est difficile d'éviter l'existence dans un corps possédant autant de clivages, limitaient malheureusement beaucoup l'espace libre dans lequel était découpée la portion centrale.

La lame était argentée; elle ne présente, du reste, aucune difficulté à être bien montée.

Le pouvoir inducteur a été trouvé égal à 6,80.

D'après les mesures antérieures de MM. Romich et Nowach, le pouvoir inducteur est compris entre 6,7 et 7,2. Il y a donc concordance entre ces mesures et la mienne.

ÉBONITE.

Ayant une grande plaque d'ébonite montée et argentée pour l'étude de la conductibilité, j'en ai profité pour mesurer son pouvoir inducteur, quoique cette quantité ait déjà été déterminée plusieurs fois. Cette mesure m'était nécessaire, du reste, pour pouvoir construire la courbe de charge totale.

La conductibilité de l'ébonite varie très rapidement avec le temps dans les premiers instants et s'éteint assez vite. Le pouvoir inducteur est assez fortement influencé par le temps de charge (ce qu'on savait, du reste, déjà). J'ai trouvé des valeurs variant depuis 3,5 jusqu'à 3,8 pour des temps de charge variant de $\frac{1}{10}$ de seconde à une seconde. Ces valeurs doivent être trop fortes, parce que le vide de l'anneau de garde était très large, 1^{mm} environ.

Il est impossible de désargenter une surface d'ébonite à l'aide d'une pointe quelconque. L'argent tient si solidement à ce genre de surfaces qu'on enlève la matière avec

ou qu'on n'enlève rien. J'ai été obligé de faire le trait avec une pointe de pinceau mouillé d'acide azotique, en ayant soin naturellement de commencer par border de droite et de gauche les parties qui devaient rester métalliques, à l'aide d'un vernis au bitume de Judée. Ce procédé de désargenture est grossier : un anneau ainsi construit suffit pour l'étude de la conductibilité, mais non pour celle bien plus délicate des pouvoirs inducteurs.

Les déterminations données antérieurement par M. Boltzmann variaient de 3,1 à 3,8.

PORCELAINE.

Ayant une plaque de porcelaine dégourdie, parfaitement desséchée, montée au graphite avec anneau de garde pour l'étude de la conductibilité, j'en ai profité pour déterminer son pouvoir inducteur. Le nombre trouvé doit être un peu fort, étant donnée la largeur notable de l'espace vide entre l'anneau de garde et la portion centrale. J'ai trouvé comme valeur, pour le pouvoir inducteur, le nombre 4,38.

RÉSULTATS GÉNÉRAUX DONNÉS PAR L'ÉTUDE DES POUVOIRS INDUCTEURS.

Influence du temps de charge.

Pour certaines substances, telles que le quartz, le spath, la topaze, le sel gemme, l'alun, la fluorine, la durée de la charge semble avoir une influence extrêmement petite sur la valeur du pouvoir inducteur.

Pour d'autres, au contraire, telles que la tourmaline, le béryl, le mica, l'ébonite, le pouvoir inducteur diminue beaucoup avec le temps de charge, et les nombres obtenus seraient considérablement diminués si l'on opérait avec des temps de charge plus courts que dans mes expériences.

L'influence du temps de charge sur la valeur du pouvoir inducteur provient du courant de charge lente qui peut donner des quantités d'électricité notables, même pendant des temps très courts. Cette influence est surtout en rapport avec la forme de la courbe de charge pendant les premiers instants.

Ainsi le spath débute par une conductibilité sensiblement constante et l'étude de la conductibilité montrera plus loin que de pareils corps ne donnent pas de courant de décharge sensible après quelques secondes de charge. Au contraire, le mica, l'ébonite, etc., ont une courbe de charge qui débute par des valeurs considérables baissant avec une extrême rapidité; on verra dans l'étude de la conductibilité que ces corps ont, même pour des temps de charge courts, une courbe de décharge à peu près identique à celle de la charge; de là l'influence très grande du temps sur la valeur du pouvoir inducteur.

Constance de la valeur trouvée pour les pouvoirs inducteurs des divers échantillons d'une même substance.

Avec les divers échantillons d'un même corps, on obtient toujours des nombres très voisins les uns des autres et dont les différences peuvent être rapportées aux plus ou moins bonnes conditions des expériences. Cette constance est surtout remarquable si on la rapproche des divergences considérables que présentent entre eux, en tant que conductibilité, ces mêmes échantillons d'une même substance.

Prenons comme exemple l'un des corps que j'ai étudiés avec le plus de soin à cause de la facilité qu'on a à se procurer des plaques pures et d'assez grandes dimensions : le quartz perpendiculaire à l'axe. J'en ai étudié un grand

nombre de morceaux. Or les valeurs trouvées pour les pouvoirs inducteurs n'ont varié que du $\frac{1}{30}$ de la valeur, même en comptant les mesures faites sur certaines plaques dans des conditions peu favorables. Ces mêmes morceaux, étudiés au point de vue de la conductibilité à une même température, ont fourni des valeurs variant entre elles comme 55 est à 1.

Nous verrons du reste plus loin que, sous l'influence de certaines actions, la conductibilité peut changer du tout au tout, tandis que le pouvoir inducteur reste constant.

Le pouvoir inducteur paraît aussi constant et spécifique de la matière que certaines autres propriétés physiques, les propriétés optiques par exemple, qui, étudiées avec une extrême précision par des expérimentateurs très divers, sur divers échantillons bien purs, ont toujours donné pour une même substance les mêmes résultats.

Il est aussi fort remarquable que les pouvoirs inducteurs varient si peu avec la direction dans les corps cristallisés. Ainsi, dans le quartz, les pouvoirs inducteurs ne diffèrent que de $\frac{1}{100}$ de leurs valeurs, que les plaques soient normales ou parallèles à l'axe optique; tandis que la conductibilité suivant l'axe est considérablement plus forte que celle dans la direction normale à l'axe.

Comparaison des pouvoirs inducteurs au carré des indices.

A l'exception du soufre, tous les autres corps solides dans mes expériences se trouvent avoir pour leur pouvoir inducteur des nombres beaucoup trop forts pour s'accorder avec la théorie de Maxwell.

Ils ne peuvent pas, toutefois, être considérés à ce point de vue comme infirmant cette théorie d'une façon cer-

taine, car la durée trop longue des temps de charge influence certainement les chiffres en les augmentant.

Cependant mes expériences démontrent que la diminution des temps de charge n'agit pas d'une façon régulière et dans un rapport constant. Pour certains corps son influence est très grande, pour d'autres elle est à peine appréciable ; dans la limite des temps que j'ai employés, j'ai indiqué à quelles conditions il y a lieu d'attribuer la différence.

Influence de l'humidité.

L'humidité, comme nous le verrons plus loin, a une influence considérable sur la conductibilité ; influence-t-elle le pouvoir inducteur? C'est peu probable d'après mes expériences, qui ont montré qu'un certain nombre de substances imprégnées d'humidité ou desséchées gardaient un pouvoir inducteur invariable. Toutefois, ce point de vue est à considérer, si l'on se reporte aux propriétés du soufre, le seul corps qui remplisse les conditions de la loi du carré des indices.

Le soufre, en effet, a des propriétés remarquables : c'est le moins conducteur des diélectriques : il ne donne pas traces de charge ni de décharge résiduelle ; c'est le plus diathermane de tous les corps ; enfin le soufre cristallisé a, si l'on peut dire, horreur de l'eau : on peut le tremper dans l'eau sans qu'aucune gouttelette reste adhérente à sa surface, si elle est propre et bien polie.

J'ai souvent collé une feuille mince d'étain avec de la colle de peau sur une plaque de soufre cristallisé ; quand la colle commence à sécher, la feuille d'étain se détache d'elle-même, emportant avec elle toute la colle, et la surface du soufre reste immaculée ; aucune autre substance ne m'a donné ce phénomène qui montre que le soufre ne s'était nullement laissé imprégner, même superficiellement, par la colle.

Enfin le soufre cristallisé et poli ne conduit pas superficiellement l'électricité, même lorsqu'il est dans une atmosphère humide.

Tableau des pouvoirs inducteurs (1).

Substances.	Pouvoir inducteur.	Carré de l'indice.	Signe optique.
Quartz suivant l'axe optique	4,55	2,41	positif
Quartz normalement à l'axe	4,49	2,38	
Spath suivant l'axe	8,03	2,26	négatif
Spath normalement à l'axe	8,48	2,75	
Tourmaline suivant l'axe	6,05 (2)	2,63	négatif
Tourmaline normalement à l'axe	7,10 (2)	2,70	
Béryl suivant l'axe	6,24 (2)	6,48	négatif
Béryl normalement à l'axe	7,58 (2)	2,50	
Mica	8,0		
Topaze	6,56	2,61	
Soufre	4,0	4,0	
Gypse	6,33	2,32	
Sel gemme	5,85	2,36	
Alun	6,4	2,2	
Fluorine	6,8	2,07	
Ébonite	3,5 (2)		
Porcelaine	4,38		

(1) Le pouvoir inducteur suivant l'axe optique est celui donné par les expériences avec les plaques taillées normalement à l'axe, et réciproquement.

(2) Nombres certainement trop forts; les pouvoirs inducteurs des substances correspondantes diminuent considérablement avec le temps de charge. Les pouvoirs inducteurs des autres substances ne sont que légèrement influencés par la durée de la charge. Le temps de charge est d'environ une demi-seconde pour tous les nombres du Tableau.

RECHERCHES SUR LA SÉRIE THIONIQUE;

PAR M. BERTHELOT.

Nul métalloïde ne fournit une variété de combinaisons oxygénées comparable à celle des acides dérivés du soufre et spécialement aux acides de la série dite *thionique*, dans laquelle à un même poids d'oxygène sont combinés des poids de soufre multiples les uns des autres : l'étude thermochimique de ces acides offre un intérêt tout particulier pour la discussion des lois générales des phénomènes. Leur théorie même en reçoit une lumière nouvelle et parfois inattendue. J'ai déjà étudié à ce point de vue la chaleur de formation de l'acide sulfureux (1), de l'acide hydrosulfureux (2) et de l'acide persulfurique (3), et je viens de découvrir récemment une méthode nouvelle, qui permet de mesurer celle de presque tous les termes de la série thionique, tels que les acides hyposulfureux, trithionique, tétrathionique et pentathionique.

Ce sont ces nouveaux résultats que je vais exposer dans un premier Mémoire, intitulé : *Chaleur de formation des acides thioniques ;* et j'y rattacherai diverses déductions et comparaisons entre les chaleurs dégagées par un même poids d'oxygène, uni au soufre pour former ces divers acides; puis je comparerai les chaleurs dégagées par un même poids d'oxygène, uni aux divers métalloïdes. On arrive ainsi à des relations générales d'une haute importance.

En m'appuyant sur ces mêmes données, j'ai été conduit

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXII, p. 422.
(2) Même Recueil, t. X, p. 389.
(3) Même Recueil, t. XXI, p. 194.

à certaines prévisions, concernant les transformations réciproques des acides thioniques. C'est pour les vérifier que j'étudierai dans un deuxième Mémoire l'*action des alcalis sur les acides thioniques, au point de vue chimique et thermochimique;* action qui conduit à définir la constitution de ces acides et à la représenter par une théorie nouvelle.

Un troisième Mémoire sera consacré à examiner l'*action des acides sur les hyposulfites* et les équilibres complexes qui en résultent, équilibres prévus par la théorie précédente et vérifiés, comme je le montrerai, par l'expérience.

CHALEUR DE FORMATION DES ACIDES THIONIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

PREMIER MÉMOIRE.

Je vais définir par des expériences la chaleur de formation des acides thioniques, acides qui forment une série régulière, d'une grande importance en Chimie. Je comprends sous ce nom :

		En atomes.
L'acide hyposulfureux....	S^2O^2, HO ou S^2O^3H :	$\overline{S}^2\overline{O}^3H^2$
L'acide dithionique.....	S^2O^5, HO ou S^2O^6H :	$\overline{S}^2\overline{O}^6H^2$
L'acide trithionique.....	S^3O^5, HO ou S^3O^6H :	$\overline{S}^3\overline{O}^6H^2$
L'acide tétrathionique....	S^4O^5, HO ou S^4O^6H :	$\overline{S}^4\overline{O}^6H^2$
L'acide pentathionique...	S^5O^5, HO ou S^5O^6H :	$\overline{S}^5\overline{O}^6H^2$

Les formules précédentes représentent les rapports les plus simples entre les nombres d'équivalents (ou d'atomes) qui forment ces composés; mais les formules véritables

que je crois devoir adopter, d'après ma nouvelle théorie, sont des multiples des nombres précédents, telles que :

				En atomes.
Acide hyposulfureux .	$(S^2O^2)^2$, H^2O^2	bibasique.	S^2O^2,	H^2O
Acide dithionique....	$(S^2O^5)^4$, $2H^2O^2$	quadri-basiques.	$(S^2O^5)^2$,	$2H^2O$
Acide trithionique ...	$(S^3O^5)^4$, $2H^2O^2$		$(S^3O^5)^2$,	$2H^2O$
Acide tétrathionique..	$(S^4O^5)^4$, $2H^2O^2$		$(S^4O^5)^2$,	$2H^2O$
Acide pentathionique.	$(S^5O^5)^4$, $2H^2O^2$		$(S^5O^5)^2$,	$2H^2O$

ainsi que je l'établirai dans mon deuxième Mémoire, où j'expose quelle est la constitution véritable de ces acides complexes, anhydrides condensés, dérivés des acides sulfureux et hyposulfureux.

Réservant donc cette question pour le deuxième Mémoire, je m'attacherai dans le premier à la mesure même des chaleurs de formation des acides, depuis leurs éléments. Cette chaleur n'avait pas pu être mesurée jusqu'ici pour la série entière, faute de procédé applicable aux acides trithionique et pentathionique. On sait que l'existence même du dernier acide a été souvent contestée ; mais, à tort, comme M. Debus, en particulier, l'a démontré dans ces derniers temps ; j'ai eu occasion de vérifier l'exactitude de ses préparations et de ses analyses. Puis j'ai mesuré la chaleur de formation de l'acide pentathionique et celle des acides trithionique et tétrathionique. Je rappellerai d'ailleurs que la chaleur de formation de l'acide tétrathionique est facile à déduire de celle de l'acide hyposulfureux, d'après l'une des réactions génératrices du premier corps (action de l'iode sur l'hyposulfite de soude) : M. Thomsen l'avait en effet mesurée par cette voie. J'ai repris la détermination par le même procédé et elle sert de contrôle à la valeur que j'ai obtenue par une méthode toute différente, indépendante de la chaleur de formation de l'acide hyposulfureux, et la même que pour les acides trithionique et pentathionique.

Quant à l'acide dithionique, ma méthode ne s'y appliquant pas, à cause de la difficile oxydabilité de cet acide, je n'ai pas cru utile de reprendre les mesures de M. Thomsen, lesquelles reposent sur la décomposition pyrogénée de l'hyposulfate de potasse.

Pour l'acide hyposulfureux, au contraire, ma méthode s'applique pleinement ; elle est tout à fait distincte de l'oxydation par l'acide hypochloreux, employée d'abord par Favre, et depuis par M. Thomsen ; laquelle donne lieu, comme je l'ai montré, à des critiques fondées, à cause de la grande altérabilité de l'acide hypochloreux et de l'incertitude relative à la valeur même de sa chaleur de formation (1).

Sans revenir sur cette discussion, dont le lecteur trouvera les éléments dans le Mémoire cité par les lignes précédentes, je me bornerai à dire que le chiffre auquel je suis arrivé pour l'acide hyposulfureux est très voisin de celui de Favre ; mais par suite d'une compensation accidentelle entre diverses erreurs de cet auteur. Au contraire, il s'écarte fort notablement de celui de M. Thomsen, en raison de la différence des données de nos calculs, l'oxydation n'ayant pas eu lieu par l'oxygène libre, mais au moyen de l'oxygène tiré d'un composé préexistant : ce qui fait dépendre l'évaluation finale de données auxiliaires, distinctes pour les divers expérimentateurs. Le nombre que j'ai trouvé est susceptible d'une vérification directe et facile, par l'examen thermique de la décomposition des hyposulfites au moyen des acides ; laquelle donne lieu à une absorption de chaleur, inexplicable d'après les nombres de M. Thomsen, qui exigeraient un dégagement de chaleur considérable dans cette réaction. L'absorption de chaleur donnée par l'expérience est, au

(1) Ce Recueil, 5e série, t. V, p. 318 à 356.

contraire, tout à fait concordante avec mes propres chiffres pour la chaleur de formation de l'acide hyposulfureux.

Après avoir exposé ces résultats numériques, je comparerai la chaleur dégagée par un même poids d'oxygène uni au soufre, dans ses diverses combinaisons, chaleur qui ne varie que dans des limites fort peu étendues; et j'établirai certaines relations numériques, très dignes d'intérêt, entre les chaleurs d'oxydation des divers métalloïdes.

Méthode d'oxydation.

La méthode que j'ai employée dans ces diverses déterminations consiste à oxyder les sels des acides thioniques, préalablement dissous, au moyen du brome dissous : soit dans l'eau; soit, et mieux, dans le bromure de potassium (par exemple, KBr = 119^{gr}, 1 dissous dans 2^{lit}, ou 5^{lit} d'eau, avec addition de Br = 16^{gr}).

Cette seconde liqueur est préférable à la première, malgré la perte d'énergie un peu plus forte, résultant de la chaleur dégagée par la dissolution préalable du brome dans le bromure alcalin. Elle vaut mieux parce que la tension de la vapeur de brome y est moindre; ce qui diminue à la fois les pertes de cet élément par évaporation et l'incommodité qui en résulte pour l'opérateur.

Il est nécessaire d'opérer avec un excès considérable de brome, tel qu'avec un poids double du chiffre théorique; l'oxydation du sel thionique s'effectue alors, même à froid, dans l'espace de quelques minutes et elle change complètement l'acide du sel en acide sulfurique. J'ai pris soin de le vérifier par un double contrôle, à savoir : le titrage du brome consommé et la précipitation du soufre sous forme de sulfate de baryte. Il est bien entendu que, pour faire ces vérifications, on est forcé d'opérer la destruction immédiate de l'excès de brome

resté libre, à l'aide d'un agent réducteur, tel que le chlorure stanneux additionné d'acide chlorhydrique; le détail de ces vérifications sera exposé tout à l'heure.

Cette méthode s'applique très nettement aux acides trithionique, tétrathionique et pentathionique, ainsi qu'à l'acide hyposulfureux; mais l'oxydation de l'acide dithionique est beaucoup trop lente pour permettre d'y recourir.

Voici les résultats observés :

I. — Acide trithionique.

J'ai opéré sur deux sels cristallisés, tous deux bien définis, le trithionate de potasse et le trithionate de soude. Le premier est anhydre, le second hydraté; je les représenterai par les formules qui répondent aux rapports les plus simples, et conformes à celles qui sont adoptées jusqu'ici dans les ouvrages de Chimie. Pour les rapporter aux formules de constitution, plus condensées, que je propose dans mon second Mémoire, il suffira de multiplier les résultats obtenus par un coefficient convenable, tel que le nombre 4.

Trithionate de potasse : $S^3O^6K = 135^{gr},1$.

J'ai employé un bel échantillon, que j'avais préparé moi-même en 1855, et qui s'était parfaitement conservé depuis cette époque. J'en ai d'abord étudié et défini l'oxydation.

Oxydation par le brome.

On dissout un poids donné de ce sel, tel que $1^{gr},351$, soit un centième d'équivalent ; on le dissout dans l'eau froide, de façon à former 100^{cc} de liqueur. On en prend un dixième ($10^{cc},0$), soit un millième d'équivalent ($0^{gr},1351$) ; on étend avec 50^{cc} environ d'eau froide et l'on ajoute une dose convenable d'une solution titrée de brome (dissous dans KBr), et contenant, par exemple, 8^{gr} de brome dans un litre de liqueur renfermant $59^{gr},5$

de bromure alcalin. La dose de brome employée est, je le répète, prise double au moins de celle qui serait suffisante pour une oxydation totale. Deux essais simultanés ont été exécutés. Au bout d'un quart d'heure de contact à froid, on a fait les deux analyses suivantes :

1° Sur l'un des deux échantillons, on a versé une solution étendue d'iodure de potassium pur, employée en excès, de façon à remplacer le brome demeuré libre par de l'iode libre; on a étendu d'eau, puis on a ajouté de l'acétate de soude, afin de ne pas avoir dans les liqueurs d'autre acide libre que l'acide acétique et l'on a dosé l'iode libre, au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite.

On conclut des chiffres observés le poids du brome demeuré libre au moment de l'essai et, par différence, le poids du brome absorbé par l'oxydation du trithionate.

D'après deux dosages concordants, faits dans les conditions ci-dessus, ce dernier poids s'élevait exactement à $0^{gr},318$; au lieu de $0^{gr},320$ indiqué par la théorie.

On voit par là que la réaction du brome sur le trithionate de potasse à froid, au bout de quelques minutes, était déjà effectuée dans les rapports suivants :

$$S^3O^6K + 4Br.$$

Ces rapports répondent à une oxydation totale; c'est-à-dire qu'ils ne sont compatibles qu'avec la réaction suivante :

$$S^3O^6K + 4Br + 6HO = 3(SO^3, HO) + KBr + 3HBr.$$

Quatre équivalents d'eau ont été ainsi décomposés, leur hydrogène s'étant fixé sur le brome et leur oxygène sur l'acide trithionique; l'un des quatre équivalents d'acide bromhydrique formé peut être envisagé comme uni à la potasse, pour simplifier. En réalité, l'alcali se partage entre les acides sulfurique et bromhydrique.

2° Comme contrôle, citons les résultats obtenus dans le

second essai, exécuté également avec $0^{gr},1351$ de trithionate de potasse (soit $10^{cc},0$ de la liqueur, additionnée ensuite de 50^{cc} d'eau, etc.). Après un quart d'heure de contact à froid avec le brome (employé à dose double de celle qui eût été nécessaire), la liqueur a été mélangée avec un excès de chlorure stanneux (mêlé d'acide chlorhydrique), de façon à arrêter toute oxydation ultérieure; puis on l'a étendue d'eau distillée et l'on a précipité aussitôt l'acide sulfurique formé, sous forme de sulfate de baryte, avec les précautions ordinaires.

Le poids du sulfate de baryte permet de calculer le poids du soufre de l'échantillon. Le poids du soufre a été trouvé ainsi égal à $0^{gr},0482$; au lieu de $0^{gr},0480$, indiqué par la théorie.

Ce résultat est conforme au précédent ; il montre que le trithionate de potasse est changé entièrement à froid par le brome en sulfate, dans l'intervalle des quelques minutes nécessaires pour l'exécution d'une détermination calorimétrique. L'emploi d'un excès notable de brome est indispensable : en effet, dans le cas où l'on emploie exactement la proportion équivalente de ces éléments, l'action, très rapide au début, se ralentit ensuite et elle ne s'achève qu'au bout d'un temps considérable.

La réaction chimique du brome sur le trithionate de potasse étant ainsi définie, dans les conditions de durée et de proportions relatives qui conviennent pour une détermination calorimétrique, j'ai effectué cette dernière.

Expériences calorimétriques.

J'ai placé dans le calorimètre 500^{cc} d'une solution aqueuse, renfermant $6^{gr},40$ de brome et $29^{gr},75$ de bromure de potassium. D'autre part, j'ai pesé $1^{gr},325$ de trithionate de potasse cristallisé et j'ai dissous ce sel directement dans la solution de brome, avec le concours de

l'écraseur. La dose du brome était double de la dose théorique. Deux minutes ont suffi pour accomplir l'opération et atteindre le maximum thermométrique.

Température initiale.....	9°,615
Après deux minutes.....	11,08
Après trois minutes.....	11,08
Après quatre minutes.....	11,08

On déduit de ces nombres, en tenant compte de la valeur en eau du calorimètre, qu'il s'est dégagé $732^{cal},5$. On en conclut pour la réaction :

$$S^3O^6K \text{ cristallisé} + 4\,Br\,(\text{dissous dans } KBr) + 6\,HO = KBr \text{ dissous} + 3\,SO^4H \text{ dissous} + 3\,HBr \text{ étendu, vers } 10°.$$

Chaleur dégagée..... $+74^{Cal},7$

Une seconde détermination a donné un chiffre identique.

Pour passer de là au phénomène accompli par le trithionate, préalablement dissous, il faut en mesurer la chaleur de dissolution.

Chaleur de dissolution du sel.

$6^{gr},90$ de trithionate de potasse pur ont été dissous dans 300^{cc} d'eau, à 11°,72 au sein du calorimètre. Cette réaction a absorbé, dans deux essais concordants :

Pour $S^3O^6K = 135^{gr},1$..... $-6^{Cal},51$

On déduit de ce nombre que la réaction du brome, opérée sur le trithionate de potasse dissous, aurait dégagé

$$+74,7+6,5=+81^{Cal},2.$$

Ce n'est pas tout : le brome, dans la réaction, n'a pas été employé pur ; mais il avait été préalablement dissous dans le bromure de potassium.

Chaleur de dissolution du brome dans le bromure de potassium.

Pour évaluer l'effet correspondant, j'ai pris une solution de bromure de potassium ($59^{gr},5 = 1^{lit}$, c'est-à-dire $KBr = 2^{lit}$) et j'ai dissous dans un litre de cette liqueur $12^{gr},764$ de brome très pur, pesé dans une ampoule scellée. La dissolution, effectuée avec le concours de l'écraseur, a duré deux minutes.

Il s'est dégagé, à 10°, une quantité de chaleur égale à 212^{cal}; soit pour $Br = 80^{gr}$: $+ 1^{Cal},33$.

Ce nombre répond aux rapports suivants :

Br liquide $+ 3KBr$ (1 équiv. $= 2^{lit}$), sensiblement.

J'ai obtenu de même, en opérant avec $10^{gr},0$ de brome :

Solution de KBr (un éq. $= 4^{lit}$) $+$ Br liq..... $+ 1^{Cal},36$ à 11°,2.

L'expérience a duré deux minutes.

Ainsi le nombre $1^{Cal},33$ peut être adopté comme représentant la chaleur dégagée par la dissolution préalable du brome, dans les conditions de mes expériences. Ce chiffre n'est pas d'ailleurs une quantité constante; la chaleur dégagée par la dissolution d'un équivalent de brome pouvant s'élever jusqu'à $1^{Cal},765$, en présence d'une solution de bromure de potassium presque saturée (1). Ces dégagements de chaleur répondent à la formation d'un tribromure, KBr^3, que l'action de l'eau dissocie, suivant des rapports qui dépendent des proportions relatives du brome, du bromure et de l'eau dissolvante.

Dissolution du brome dans le chlorure de potassium.

Si l'on opère la dissolution du brome en présence de l'eau, ou bien du chlorure de potassium, il y a également dégagement de chaleur, mais en proportion bien moindre.

(1) Ce *Recueil*, 5e série, t. XXI, p. 378.

Ainsi j'ai trouvé avec :

KCl (un équiv. $= 2^{lit}$) $+ \frac{1}{8}$ Br liquide, à 10°, 8, un dégagement de chaleur correspondant pour Br $= 80^{gr}$, à.... $+ 0^{Cal}, 586$.

La dissolution est plus lente qu'avec le bromure de potassium.

Le nombre observé ici concorde sensiblement avec le chiffre obtenu par M. Thomsen, pour la chaleur de dissolution du brome dans l'eau pure ($+ 0^{Cal}, 54$).

Par la différence entre ce chiffre et les valeurs 1,33 et 1,765, on voit que le bromure de potassium manifeste une réaction chimique propre, traduite par un dégagement de chaleur notable, sur le brome : ce qui s'explique par la formation d'un tribromure alcalin, dissocié d'ailleurs, comme il vient d'être dit.

Mais revenons au chiffre $1^{Cal}, 33$: on en déduit que l'action de 4Br pur sur un équivalent de trithionate de potasse dissous aurait dégagé

$$+ 81^{Cal}, 2 + 5,3 = + 86^{Cal}, 5.$$

Il resterait encore à déterminer la chaleur de neutralisation de l'acide trithionique par la potasse, afin de pouvoir déduire des données précédentes la chaleur de formation de l'acide trithionique dissous, envisagé isolément. Mais cette quantité ne peut pas être mesurée directement, à cause de l'instabilité de l'acide trithionique une fois isolé.

J'admettrai, pour simplifier, que cette quantité est la même que la chaleur de neutralisation de l'acide dithionique, c'est-à-dire sensiblement la même que celle de l'acide chlorhydrique étendu, vers 10°, soit $+ 13^{Cal}, 8$; valeur approximative qui répond suffisamment aux réactions connues des trithionates. On peut admettre même,

et plus exactement, que ce chiffre représente la chaleur dégagée par un équivalent de potasse étendue en présence de $3SO^4H$ et de $4HBr$, système qui répond à l'état final développé par l'oxydation du trithionate. Ce chiffre est en effet fort voisin du chiffre observé avec $3SO^4H + 4HCl$, chiffre que l'on peut tirer de mes précédentes expériences (¹). Si l'on venait ultérieurement à en donner une mesure plus précise, il serait facile de rectifier en conséquence les nombres qui vont suivre : mais la rectification ne saurait être que minime.

Trithionate de soude.

Avant de déduire des données précédentes la chaleur de formation de l'acide trithionique, il me paraît utile de présenter mes observations chimiques et calorimétriques sur le trithionate de soude.

J'ai opéré sur un échantillon de trithionate de soude, répondant à la formule

$$S^3O^6Na, 3HO = 146^{gr}.$$

Ce sel avait été préparé récemment à mon intention par M. Villiers, qui a eu l'obligeance de me le remettre. Donnons-en d'abord l'analyse, par deux méthodes : l'une fondée sur le poids du brome absorbé; l'autre sur celui de l'acide sulfurique formé, le tout à froid et dans un espace de temps comparable à celui des mesures calorimétriques.

Oxydation par le brome.

$0^{gr},2322$ de ce sel ont été dissous dans 100^{cc} d'une solution aqueuse de brome, renfermant $0^{gr},800$ de cet élément. Aussitôt on a étendu la liqueur avec deux fois son

(¹) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 645.

volume d'eau ; on y a ajouté de l'iodure de potassium dissous, puis de l'acétate de soude, et l'on a titré l'iode libre avec l'hyposulfite. On déduit des résultats observés que la liqueur a absorbé $0^{gr},502$ de brome. Or la théorie exige $0^{gr},508$, en admettant Br^4 pour S^3O^6Na.

Sur un autre échantillon, on a dosé l'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryte, après avoir arrêté l'oxydation au bout d'un quart d'heure, au moyen du chlorure stanneux mêlé d'acide chlorhydrique. On opérait sur $0^{gr},1161$ de trithionate cristallisé. Le poids du sulfate de baryte obtenu permet de calculer le poids du soufre dans le sel primitif. Deux expériences ont été faites : l'une avec le brome dissous dans l'eau pure, l'autre avec le brome dissous dans le bromure de potassium.

	Centièmes.
La première a fourni.....	$S = 33,20$
La seconde.....	$S = 32,74$
La théorie exigerait.....	$S = 32,88$

On voit que l'oxydation par le brome est totale et rapide, au bout de quelques minutes et dès la température ordinaire, et qu'elle consomme Br^4 pour S^3O^6Na.

Donnons maintenant la *chaleur de dissolution*.

$6^{gr},00$ du trithionate de soude cristallisé ont été dissous dans 250^{gr} d'eau. L'absorption de chaleur a été de $-5^{Cal},07$ (2 expériences), à $10^{o},2$.

Expériences calorimétriques.

La solution précédente a été amenée au volume de 400^{cc}. On en a pris le quart, soit 100^{cc}, c'est-à-dire un centième d'équivalent environ ; lequel a été mêlé avec 500^{cc} d'une solution renfermant $12^{gr},8$ de brome pur dissous dans $KBr = 2^{lit}$: c'est le double de la dose de brome indispensable.

Voici la chaleur dégagée (2 déterminations concordantes), pour la réaction suivante :

S^3O^6Na étendu $+ 4Br$ (dissous dans KBr étendu) $+ 6HO = 2SO^4H$ étendu $+$ NaBr dissous $+ 3HBr$ étendu à 10°,0..... $+ 80^{Cal},36$

Ajoutons à ce nombre la chaleur dégagée à l'avance par le brome dissous dans le bromure alcalin, soit $+ 5^{Cal},3$; nous obtiendrons $+ 85^{Cal},7$.

Ce nombre s'écarte peu de la valeur analogue : $+ 86^{Cal},5$, obtenue avec le trithionate de potasse dissous.

La moyenne, soit $+ 86^{Cal},1$, peut être adoptée, comme représentant la chaleur dégagée par la réaction d'un trithionate alcalin dissous sur le brome pur.

Nous admettrons que la chaleur dégagée par la saturation d'un équivalent de potasse ou de soude, en présence de $3SO^4H$ étendu et de $4HBr$ étendu, est la même que la chaleur de neutralisation de l'acide trithionique, ce qui doit être approximativement vrai, d'après les mesures rappelées plus haut. Nous pourrons ainsi déduire des chiffres précédents la chaleur de formation de l'acide trithionique étendu, depuis les éléments.

On a, en effet, en remplaçant les sels par leurs acides respectifs, le système initial

$$S^3 + O^5 + 4HO + 3HO + \text{Eau} + 4Br \text{ liquide},$$

et le système final

$$3(SO^3,HO) \text{ étendu} + 4HBr \text{ étendu}.$$

Pour faire le calcul j'emploierai mes déterminations des chaleurs de formation des acides sulfurique et bromhydrique (1).

(1) *Formation des acides sulfureux et sulfurique* (ce Recueil, 5e série, t. XXII, 424, 428). — *Formation de l'acide bromhydrique* (même Recueil, 5e série, t. XIII, p. 15).

Ceci posé :

État initial.

$S^3 + O^5 + HO + Eau = S^3O^5HO$ étendu, dégage		$+x$
$4(H + O) = 4HO$	$+138$	
$3HO = 3HO$	$+0,0$	
	$+138$	$+x$
Réaction.....	$+86,1$	
	$224^{Cal},1$	$+x$

État final.

$3(S + O^3 + HO) + Eau = 3(SO^3,HO)$ étendu : $+70,5 \times 3$	$= 211,5$
$4(H + Br$ liquide$) + Eau = 4HBr$ étendu : $+29,5 \times 4$.	$= 118$
	$329^{Cal},5$

$$x = 329,5 - 224,1 = +105^{Cal},4.$$

Ce chiffre exprime la *chaleur de formation de l'acide trithionique étendu,* soit

$$S^3 \text{(octaédrique)} + O^5 + HO + Eau = S^3O^5,HO \text{ étendu} : +105^{Cal},4$$

La chaleur de formation des trithionates se calcule également à l'aide des données calorimétriques précédentes; et elle offre même cet avantage qu'elle peut être évaluée indépendamment de toute hypothèse sur la chaleur de neutralisation de l'acide trithionique. On trouve ainsi :

Formation du trithionate de potasse.

Sel solide.

$$S^3 \text{(octaédrique)} + O^6 + K = S^3O^6K \text{ solide} : +208^{Cal},0.$$

Pour la formation du *trithionate de potasse dissous*, on a encore

$$S^3 + O^6 + K + Eau = S^3O^6K \text{ dissous}.... \quad +201^{Cal},5$$

Quant au trithionate de soude, comme on n'a pas opéré

sur le sel anhydre, on donnera seulement la *formation du trithionate de soude dissous :*

$$S^3 + O^6 + Na + Eau = S^3O^6Na \text{ dissous} \ldots\ldots + 196^{Cal},8.$$

II. — Acide tétrathionique.

Déterminons maintenant la chaleur de formation de l'acide tétrathionique. Elle peut l'être par deux procédés, savoir :

1° Par la réaction de l'iode sur l'hyposulfite de soude : ce qui suppose déjà connue la chaleur de formation de ce dernier composé.

Cette réaction peut être encore prise en sens inverse pour déterminer la chaleur de formation de l'hyposulfite, en supposant celle du tétrathionate connue : c'est l'emploi que je préfère en faire.

2° Par l'action oxydante du brome, lequel transforme l'acide tétrathionique en acide sulfurique.

Je suivrai de préférence cette seconde méthode, qui me paraît la plus directe et la plus sûre.

J'ai opéré avec un échantillon de tétrathionate de soude, $S^4O^5, NaO + 2HO$, très beau et très pur, que M. Villiers a eu l'obligeance de me remettre.

Analyse du sel.

Donnons-en d'abord l'analyse complète, faite par plusieurs méthodes, dont l'une servira de contrôle à la détermination calorimétrique.

La première méthode est celle que je mets en œuvre pour doser le soufre total des matières organiques. Elle consiste à les chauffer au rouge dans un courant d'oxygène, en dirigeant les vapeurs formées sur une longue colonne de carbonate alcalin : tout le soufre est ainsi transformé en sulfate.

Dans le cas présent on a pesé $0^{gr},3555$ du sel. On l'a

placé dans une nacelle disposée au sein d'un tube de verre dur; à la suite se trouvait une colonne de carbonate de soude pur et anhydre. On chauffe d'abord le carbonate, en prenant soin de ne pas le fondre; puis on dirige dans le tube un courant d'oxygène et on chauffe peu à peu la nacelle. Quand l'opération est terminée, il reste dans la nacelle du sulfate de soude pur,

Soit $0^{gr},1646$, c'est-à-dire 46,3 centièmes.

Une autre analyse a donné 46,7 centièmes.

D'autre part, le carbonate de soude a arrêté entièrement le soufre volatilisé, sous forme d'acide sulfureux et de soufre libre; et l'oxygène agissant au rouge sombre a changé entièrement en sulfate de soude les produits de cette première réaction.

On dissout alors dans l'eau le contenu de la nacelle, que l'on précipite par le chlorure de baryum acidulé, sous forme de sulfate de baryte, qui est recueilli et pesé. Son poids indique celui du soufre resté dans la nacelle et contrôle celui du sulfate de soude correspondant.

D'autre part, le carbonate de soude mêlé de sulfate est dissous dans 100 à 200 fois son poids d'eau; puis on le décompose par l'acide chlorhydrique étendu, en étendant la liqueur suffisamment pour éviter toute effervescence. Cela fait, on précipite le sulfate par le chlorure de baryum; on recueille et on pèse cette seconde portion de sulfate de baryte et on en déduit le poids du soufre volatilisé. J'ai trouvé ainsi, pour 100 parties du sel analysé :

Soufre du sulfate resté dans la nacelle.	10,8	41,8
Soufre du sulfate formé aux dépens du carbonate de soude.....	31,0	

D'après la formule $S^4O^6Na, 2HO$, on aurait dû avoir

SO^4Na dans la nacelle.....	46,4 centièmes.	
S de ce sulfate.....	10,5	41,9
S volatilisé.....	31,4	

Ces résultats vérifient exactement la formule du tétrathionate.

On a trouvé encore

Perte à 110°..... 11,67.

La formule $S^4O^6Na, 2HO$ exigerait

$$HO = 11,76.$$

Cependant il convient de dire que le sel séché à 110° a subi une légère altération.

Réaction du brome.

On a dissous le sel ($\frac{1}{1000}$ d'équivalent) dans 100^{cc} d'eau et on l'a traité à froid par un poids convenable (double de la théorie) de brome, dissous dans l'eau pure, pendant un quart d'heure. On a arrêté l'action au moyen du chlorure stanneux acide, et on a dosé l'acide sulfurique formé, à l'état de sulfate de baryte. On a trouvé ainsi :

Soufre = 42,2 centièmes,

au lieu de 41,8.

Sur une autre partie, on a dosé, toujours au bout de quelques minutes, le brome disparu, en ajoutant de l'iodure de potassium, puis du bicarbonate de potasse, et en titrant par l'hyposulfite. Le brome absorbé répondait exactement à 0^{gr},555;

Au lieu de 0,560,

C'est-à-dire à sept équivalents.

Expériences calorimétriques.

J'arrive aux mesures thermochimiques.

J'ai mesuré d'abord la *chaleur de dissolution du tétrathionate de soude*. 15^{gr} de ce sel ont été dissous à 9°,6 dans 550^{gr} d'eau; ce qui a donné lieu à une absorption de $-466^{cal},7$;

Soit pour un équivalent $= 153^{gr} : -4^{Cal},76$.

Une autre expérience, faite en dissolvant 1 partie de tétrathionate de soude dans 300 parties d'eau, à 10°,5, a donné $-4^{Cal},9$.

Pour attaquer ce sel par le brome, j'ajoute un poids donné du sel cristallisé, $1^{gr},027$ par exemple, dans 500^{cc} d'une solution de brome dans le bromure de potassium, contenant $6^{gr},4$ de brome et $29^{gr},5$ de bromure; c'est-à-dire presque le double de la dose du brome nécessaire.

Il s'est dégagé dans deux essais, exécutés à 9°,8 et 9°,6, pour un équivalent du sel (153^{gr}) :

$$+ 130^{Cal},8 \text{ et } + 130^{Cal},6;$$

moyenne : $+ 130^{Cal},7$.

Ce chiffre répond à la réaction suivante

$S^4O^6Na, 2HO$ crist. $+ 7Br$ (diss. dans KBr ét.) $+ 7HO + HO +$ Eau $= 4(SO^3HO)$ étendu $+$ KBr étendu $+ 6HBr$ étendu.

Cela fait, pour le sel préalablement dissous : $+ 135^{Cal},5$.

J'avais essayé d'abord d'attaquer le tétrathionate par une dose strictement équivalente de brome; mais la réaction s'est prolongée indéfiniment et elle n'a dégagé que 117^{Cal}. La liqueur demeurait louche, par suite de la présence du soufre en suspension. Ce sont donc là de mauvaises conditions. Il faut employer un grand excès de brome pour réaliser une oxydation immédiate et totale.

Observons encore que le nombre $135^{Cal},5$ a été obtenu avec le brome préalablement dissous dans le bromure de potassium. Avec le brome pur, on aurait obtenu en plus $+ 1,33 \times 7 = + 9^{Cal},31$; soit $+ 144^{Cal},8$.

Pour déduire de ces nombres la chaleur de formation de l'acide tétrathionique, nous admettrons, comme plus haut (p. 144), que la chaleur de neutralisation de cet

acide vers 10° est voisine de $13^{Cal},8$ et sensiblement la même que la chaleur dégagée en saturant un équivalent d'alcali par un mélange de $4(SO^3,HO)$ étendu $+ 7\,HBr$ étendu. Ceci admis, le chiffre précédent pourra être appliqué à la réaction

$$S^4O^5,HO \text{ étendu} + 7\,Br + 10\,HO = 4(SO^3,HO) \text{ étendu} + 7\,HBr \text{ étendu}.$$

Prenons comme système initial

$$S^4 + O^5 + 7\,HO + 4\,HO + 7\,Br + \text{Eau},$$

et comme système final

$$4(SO^3,HO) \text{ étendu} + 7\,HBr \text{ étendu}.$$

On aura :

Système initial.

$S^4 + O^5 + HO + \text{Eau} = S^4O^5,HO$ étendu....	x
$7(H + O) = 7\,HO : +34,5\times 7$.....	$+241,5$
$3\,HO = 3\,HO$.....	$0,0$
	$x + 241,5$
Réaction.....	$+144,8$
	$x + 386^{Cal},3$

Système final.

$4(S + O^3 + HO) + \text{Eau} = 4(SO^3,HO)$ étendu.	$+282,0$
$7(H + Br) + \text{Eau} = 7\,HBr$ étendu : $+29,5\times 7$.	$+206,5$
	$+488,5$
Retranchant.....	$386,3$
	$+102^{Cal},2$

Ainsi, le nombre $+102^{Cal},2$ exprime la *chaleur de formation de l'acide tétrathionique étendu* par les éléments

$$S^4 \text{(octaédrique)} + O^5 + HO + \text{Eau} = S^4O^5,HO \text{ étendu} : +102^{Cal},2.$$

Sans faire aucune hypothèse sur la chaleur de neutralisation de l'acide tétrathionique, on aura la *chaleur de formation du tétrathionate de soude dissous*

$$S^4 + O^6 + Na + Eau = S^4O^6 \text{ étendu} : +193^{Cal},6.$$

III. — Acide pentathionique.

J'ai opéré avec le sel de potasse.

Le pentathionate de potasse est un beau sel cristallisé, répondant à la formule $S^5O^6K + 1\frac{1}{2}HO$. Il a été préparé en suivant exactement les indications de M. Debus (1).

On en a vérifié la composition par une analyse complète, le soufre ayant été dosé sous forme de sulfate de baryte, après oxydation par le brome; le potassium, après destruction totale par la chaleur; et l'oxygène, nécessaire pour

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. 244, p. 76.

Voici le résumé de la marche qui a été suivie. On a préparé 10^{lit} d'une solution aqueuse saturée d'acide sulfureux; on l'a partagée en cinq parties; chacune a été saturée d'hydrogène sulfuré pendant une heure par jour, puis abandonnée dans l'obscurité. On recommence le lendemain, et ainsi de suite pendant vingt jours, jusqu'à ce que l'odeur d'acide sulfureux ait disparu, même après vingt-quatre heures de repos. On filtre alors, pour séparer le soufre précipité; on chauffe au bain-marie pendant quelques heures; on filtre de nouveau et on concentre au bain-marie, jusqu'à ce que la liqueur, filtrée de nouveau, atteigne une densité égale à 1,27.

On cherche sur un petit échantillon de liqueur, convenablement dilué, la dose de potasse nécessaire pour neutraliser les acides. Puis on ajoute à la totalité du liquide une dose d'acétate de potasse, dissoute dans le moins d'eau possible et calculée de façon à renfermer une proportion de potasse sensiblement moindre que celle qui serait nécessaire pour neutraliser l'acide. Par exemple, dans 300^{cc} de la liqueur pesant 1,27, on ajoute une autre liqueur contenant 100^{gr} d'acétate de potasse préalablement fondu, puis dissous dans 50^{gr} à 60^{gr} d'eau froide. Il se dépose des cristaux, que l'on recueille au bout de vingt-quatre heures. On les dessèche sur du papier buvard blanc. L'eau mère est placée dans un large cristallisoir, à bords peu élevés, au-dessus d'un vase plus large rempli de morceaux de potasse fondue, le tout sous une cloche. Après vingt-quatre heures, on recueille une deuxième cristallisation; on isole les eaux mères, on y ajoute 22^{gr} d'acétate de potasse anhydre, dissous dans

opérer une oxydation complète, étant proportionnel à la dose du brome employé pour oxyder le sel à la température ordinaire: ce qui constitue à la fois un contrôle de l'analyse et une vérification de l'expérience calorimétrique.

12^{gr} d'eau; puis on fait évaporer spontanément sur la potasse fondue comme ci-dessus, etc.

La première cristallisation a fourni à l'analyse, pour 100 parties:

$$S = 44,2. \qquad K = 22,6.$$

Oxygène complémentaire (par le brome)..... 42,8

Or le pentathionate, $S^5O^6K, 1\frac{1}{2}HO$, exige:

$$S = 45,4, \qquad K = 22,2; \qquad \text{Oxygène complémentaire} = 45,4.$$

Le tétrathionate, S^4O^6K, exige:

$$S = 42,3, \qquad K = 25,9; \qquad \text{Oxygène complémentaire} = 37,0.$$

C'est donc un composé intermédiaire.

Les poids réunis de ces deux cristallisations s'élevaient à 55^{gr}. On les a réunies, redissoutes vers 45°, dans 100^{cc} d'eau, avec addition de 1^{cc} d'acide sulfurique pur; puis on a laissé la liqueur se concentrer au-dessus de l'acide sulfurique, sous une cloche. Les cristaux ainsi obtenus étaient plus volumineux; ils étaient de deux espèces : les uns, très peu nombreux, caractérisés par une pyramide terminale; les autres aplatis en forme de prismes à six pans. On a trié les premiers et mis à part les derniers, qui constituent le pentathionate. L'analyse en est donnée dans le texte.

L'eau mère de deuxième formation, dans laquelle ces cristaux s'étaient formés, a fourni une seconde cristallisation, répondant à l'analyse suivante:

$$K = 22,8; \qquad \text{Oxygène complémentaire} = 44,4.$$

C'est encore du pentathionate presque pur.

D'autre part, on a continué à évaporer spontanément les premières eaux mères chargées d'acide acétique, sur la potasse. Elles ont fourni une troisième cristallisation mamelonnée, répondant à l'analyse suivante :

$$K = 21,3; \qquad \text{Oxygène complémentaire} = 44,9.$$

C'était donc du pentathionate.

Les eaux mères, par une évaporation continuée, ont fourni une quatrième cristallisation, en croûtes confuses, d'un composé plus sulfuré, renfermant de l'eau, ou de l'acide acétique, associé aux cristaux.

Analyse du pentathionate.

Voici les données de cette analyse :

I. $0^{gr},2298$ du sel précédent, dissous dans l'eau et oxydés par le brome dissous, à chaud, ont fourni :

$0^{gr},7399$ de sulfate de baryte,

Soit S = 44,16 centièmes ;

II. $0^{gr},2190$ du même sel, détruits par l'acide sulfurique et la calcination, ont fourni :

$0^{gr},1037$ de sulfate de potasse,

Soit K = 21,23 centièmes ;

III. $0^{gr},0914$ du même sel ont été dissous dans 50^{cc} d'eau et traités à froid par 100^{cc} d'une solution de brome, renfermant 8^{gr} de cet élément au litre, dissous dans le bromure de potassium, c'est-à-dire une dose double de la quantité théorique. Après dix minutes de réaction, on a ajouté à la liqueur une solution d'iodure de potassium, puis de l'acétate de soude, etc., et l'on a titré par l'hyposulfite de soude. La différence entre le titre trouvé et le poids initial du brome employé donne le poids du brome consommé, soit $0^{gr},414$: ce qui équivaut à $0^{gr},0414$ d'oxygène, employé à compléter la formation de l'acide sulfurique,

Soit 45,3 centièmes d'oxygène pour 100 parties de sel ;

Cela fait 10 équivalents d'oxygène sensiblement pour 5 équivalents de soufre : relation d'après laquelle le poids de l'oxygène complémentaire devrait être égal à celui du soufre contenu dans le sel. En réalité, il a été trouvé un peu plus fort, à cause des pertes presque inévitables de brome.

Comparons ces résultats avec les chiffres exigés par la formule de M. Debus

$$S^5O^5, KO + 1\tfrac{1}{2}HO = 180^{gr},6.$$

	Trouvé.	Théorie.
S.....	44,16	44,29
K.....	21,23	21,65
O complémentaire...	45,2	44,3

Il y a concordance. En outre, il est établi que le contact du brome à froid, pendant quelques minutes, suffit pour changer complètement le soufre de l'acide pentathionique en acide sulfurique et que la dose de brome absorbée par cette oxydation répond à 10 équivalents de brome sensiblement, pour 5 équivalents de soufre.

Expériences calorimétriques.

Donnons maintenant les expériences calorimétriques.

Chaleur de dissolution. — $4^{gr},000$ de pentathionate de potasse ont été dissous, à $9^{o},5$, dans 400^{cc} d'eau. La chaleur absorbée, rapportée à $180^{gr},6$, a été trouvée égale à : $-6^{Cal},56$ (2 essais concordants).

Oxydation par le brome.

On a opéré la réaction du brome avec une liqueur renfermant 16^{gr} de brome, dans 1^{lit} de dissolution contenant $\frac{1}{4}$KBr, soit 29^{gr}. Trois expériences ont été faites avec la dissolution de pentathionate. Le quart de la solution ci-dessus, renfermant 1^{gr} environ de sel dissous, était mis en présence de 500^{cc} de la solution bromée.

Au moment du mélange, on voit apparaître un nuage de soufre, qui se redissout aussitôt ; la liqueur devenant parfaitement claire. Le maximum thermique est atteint en une minute et demie. Il répondait, dans trois essais exécutés vers 10°, aux chiffres suivants, rapportés à un équivalent : $181^{Cal},0$; $181^{Cal},9$; $182^{Cal},5$.

Dans un quatrième essai, on a opéré avec le sel solide, sans autre variante expérimentale. La chaleur dégagée a

été cette fois de $175^{Cal},1$: chiffre qui doit être accru de la chaleur de dissolution du sel, soit $6^{Cal},6$, pour devenir comparable aux précédents : ce qui l'amène à $181^{Cal},7$.

La moyenne générale de ces quatre déterminations est : $181^{Cal},8$.

Elle répond à la réaction suivante :

$$S^5O^6K \text{ dissous} + 10Br(\text{diss. dans } KBr) + 10HO + 4HO = 5SO^4H \text{ étendu} + KBr \text{ dissous} + 9HBr \text{ étendu, vers } 10°.$$

Pour passer à l'action du brome pur (en raison de la dissolution préalable de cet élément dans KBr), il faut ajouter $+ 13^{Cal},3$; ce qui porte le nombre à $+ 195^{Cal},1$.

Si nous voulons remonter de ce chiffre à la formation même de l'acide pentathionique, nous admettrons, comme plus haut (p. 444), que la chaleur dégagée par la saturation de la potasse au moyen de cet acide est la même que la chaleur dégagée par la saturation de la potasse, au moyen du mélange $4SO^4H$ étendu + 10HBr étendu, et qu'elle est voisine de $+ 13^{Cal},8$: ce qui peut être accepté, d'après les nombres relatifs à la saturation de la potasse par un mélange semblable d'acides sulfurique et chlorhydrique étendus. Dès lors le chiffre $195^{Cal},1$ pourra être regardé comme applicable à la réaction

$$S^5O^5,KO \text{ étendu} + 10Br \text{ pur} + 14HO = 5(SO^3,HO) \text{ étendu} + 10HBr \text{ étendu}.$$

Soit maintenant le système initial

$$S^5(\text{octaédrique}) + O^5 + 10Br + 10HO + 5HO + \text{Eau},$$

et le système final

$$5(SO^3,HO) \text{ étendu} + 10HBr \text{ étendu},$$

on aura :

État initial.

$S^5 + O^5 + HO + Eau = S^5O^5, HO$ étendu....	x
$10(H + O) = 10HO$.....	$+ 345,0$
$5HO = 5HO$.....	$0,0$
	$x + 345,0$
Réaction.....	$+ 195,1$
	$+ 540^{Cal},1$

État final.

$5(S + O^3 + HO) + Eau = 5(SO^3, HO)$ étendu.	$+ 352,5$
$10(H + Br) + Eau = 10HBr$ étendu	$+ 295,0$
	$+ 647^{Cal},5$
Retranchant.....	$540\ ,1$
	$+ 107^{Cal},4$

Ainsi la *formation de l'acide pentathionique par les éléments*

S^5(octaédrique) $+ O^5 + HO + Eau = S^5O^5, HO$ étendu : $+ 107^{Cal},4$.

Formation du pentathionate de potasse dissous. — Sans faire aucune hypothèse sur la chaleur de neutralisation de l'acide pentathionique, on aura encore

$$S^5 + O^6 + K + Eau = S^5O^6K \text{ étendu} : + 203^{Cal},5.$$

IV. — Acide hyposulfureux.

J'ai déterminé la chaleur de formation de l'acide hyposulfureux par deux procédés, savoir :

1° En oxydant l'hyposulfite de soude par le brome, employé en grand excès : ce qui transforme rapidement et à froid tout le soufre en acide sulfurique;

2° En transformant l'hyposulfite de soude en tétrathionate par l'iode; puis en partant de la chaleur de formation de ce dernier sel, mesurée directement, et de celle de l'iodure de sodium : ce qui introduit deux données auxiliaires.

Donnons les expériences.

Contrôles analytiques.

L'hyposulfite de soude cristallisé, $S^2O^2, NaO + 5HO$, est un sel cristallisé trop connu et trop bien défini pour qu'il soit utile d'en faire l'analyse proprement dite. Il est facile, d'ailleurs, de vérifier, et je n'ai pas négligé ce contrôle, que deux équivalents de l'hyposulfite que j'ai mis en œuvre absorbaient exactement un équivalent d'iode, conformément à l'équation classique

$$2(S^2O^2, NaO) + I = S^4O^5, NaO + NaI.$$

J'ai d'abord recherché si l'oxydation de l'hyposulfite par le brome est totale et si elle peut être exécutée à froid.

Un poids donné d'hyposulfite, soit un millième d'équivalent (0^{gr},1240), dissous dans 100^{cc} d'eau, a été traité par une solution de brome dans le bromure de potassium, employée en proportion double à peu près de la dose théorique. Au bout d'une heure, on a détruit l'excès de brome au moyen du chlorure stanneux en solution chlorhydrique et on a précipité la liqueur par le chlorure de baryum. D'après le poids de sulfate de baryte, le soufre décomposé s'élevait à

26,04 centièmes, dans un essai ;

25,36 centièmes, dans un autre essai.

Moyenne : 25,70 centièmes.

La théorie indique : 25,80 centièmes.

On a également dosé la proportion de brome absorbée en cinq minutes, en opérant aussi sur 0^{gr},124 (un millième d'équivalent) dissous dans 10^{cc} d'eau. On a ajouté 50^{cc} d'une solution renfermant 0^{gr},400 de brome, dissous dans le bromure de potassium (KBr = 2^{lit}). Au bout de cinq minutes, on a ajouté de l'iodure de potassium et de l'acétate de soude, puis on a dosé l'iode libre par l'hyposulfite titré.

On a trouvé que le brome absorbé s'élevait à $0^{gr},316$.

La théorie indique $0^{gr},320$ pour la réaction

$$S^2O^2, NaO + 4Br + 5HO = 2(SO^3, HO) + NaBr + 3HBr.$$

L'oxydation est donc totale en peu de minutes; mais, je le répète, à la condition d'employer un excès notable de brome et des solutions d'hyposulfite très étendues.

En opérant seulement avec des quantités équivalentes, ou à peu près, et avec des solutions d'hyposulfite plus concentrées, il se précipite du soufre, qui ne se redissout ensuite que très difficilement. L'oxydation se ralentit alors et se prolonge presque indéfiniment. De telle sorte que, en procédant ainsi, l'on n'obtiendrait de résultats corrects, ni au point de vue chimique, ni au point de vue calorimétrique. Dans ces conditions imparfaites, les liqueurs restent troubles, par suite de la formation du soufre libre, qui ne s'oxyde ensuite qu'avec une grande lenteur. La réaction est même plus lente qu'avec le pentathionate, ou le trithionate.

Pour réussir à coup sûr et dans un temps très court, avec l'hyposulfite, comme avec les autres sels thioniques, il faut employer une dose de brome double de la quantité théorique.

Expériences calorimétriques.

Ces faits étant constatés, j'ai exécuté les mesures calorimétriques.

Mesurons d'abord la *chaleur de dissolution de l'hyposulfite de soude cristallisé.*

62^{gr} du sel très pur ont été dissous dans 1900^{cc} d'eau à $11°,3$; soit un équivalent $+ 200H^2O^2$ environ. L'absorption de chaleur, rapportée à 124^{gr} du sel, a été trouvée par les procédés de calcul ordinaire : $-5^{Cal},25$.

En corrigeant les chaleurs spécifiques, qui ne sont pas exactement telles qu'un centimètre cube de l'eau primitive

absorbe exactement une calorie dans son état final (le sel ajouté étant absolument négligé), on trouve : $-5^{Cal},41$.

Ce nombre est un peu plus faible que ceux qui ont été trouvés, vers 18°, par moi et par M. Thomsen (1).

Dans la liqueur précédente, on a dissous encore une fois 62^{gr} de sel et elle a été amenée ensuite au volume exact de 2^{lit}, en vue des mesures calorimétriques ultérieures.

I. $25^{cc},0$ de cette liqueur (un équivalent $= 2^{lit}$) ont été mélangés, à 13°,2, avec 600^{cc} d'une solution de Br (8^{gr} dans 1^{lit}, contenant $59^{gr},5$ de bromure de potassium). La chaleur dégagée a été trouvée égale à

$$+75^{Cal},3 \text{ pour un équivalent de sel.}$$

II. Une autre expérience a été faite avec 400^{cc} d'eau et 400^{cc} d'une liqueur, contenant $12^{gr},8$ de brome dans 1^{lit}, en présence de $59^{gr},5$ de KBr. Cette expérience a donné à 10°, tout calcul fait :

$$+74^{Cal},5.$$

La moyenne de ces deux expériences est : $+74^{Cal},9$.

En opérant avec des quantités de brome strictement équivalentes au poids de l'hyposulfite de soude, j'ai obtenu seulement : $+69^{Cal},4$, et avec une liqueur plus concentrée : $+72^{Cal},6$. Mais, dans un cas comme dans l'autre, la liqueur est restée trouble, ce qui annonçait une oxydation incomplète : ces deux essais doivent donc être écartés. On les cite seulement pour montrer la nécessité d'employer un excès de brome.

III et IV. J'ai fait encore deux autres essais avec l'hyposulfite de soude cristallisé. En dissolvant $1^{gr},250$ de ce sel dans 500^{cc} d'une dissolution renfermant $12^{gr},8$ de brome au litre (pour $59^{gr},5$ de KBr), j'ai obtenu :

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 535.

Premier essai, à 9°,7 : $+ 69^{Cal},7$;

Second essai, à 10° : $+ 69^{Cal},9$;

Moyenne : $+ 69^{Cal},8$.

Si l'on ajoute à ce chiffre la chaleur de dissolution de l'hyposulfite de soude cristallisé, on obtient $+ 75^{Cal},2$.

La moyenne générale des quatre expériences est $+ 75^{Cal},05$.

Ce chiffre répond à la réaction suivante :

$$(S^2O^2, NaO)\text{ étendu} + 4\,Br\text{ (dissous dans KBr étendu)} + 4\,HO + HO = 2(SO^3, HO)\text{ étendu} + KBr\text{ étendu} + 3\,HBr\text{ étendu}.$$

On passe de là au brome pur, en ajoutant

$$1,33 \times 4 = 5^{Cal},32 :$$

ce qui fait $+ 80^{Cal},4$.

Admettons maintenant, comme précédemment, et conformément à ce qui sera exposé dans l'un des Mémoires suivants, que la chaleur de saturation de la soude par l'acide hyposulfureux soit voisine de $13^{Cal},8$ et sensiblement la même que la chaleur dégagée par la saturation de cette base au moyen du mélange $2SO^4H$ étendu $+ 2\,HBr$ étendu, assimilé à $2SO^4H$ étendu $+ 2\,HCl$ étendu (p. 444); nous pourrons dès lors regarder le chiffre $+ 80^{Cal},4$ comme répondant à la réaction

$$S^2O^2, HO\text{ étendu} + 4\,Br + 4\,HO + HO = 2(SO^3, HO)\text{ étendu} + 4\,HBr\text{ étendu}.$$

Soit maintenant le système initial

$$S^2\text{(octaédrique)} + O^2 + 4\,Br + 4\,HO + 2\,HO + \text{Eau},$$

et le système final

$$2(SO^3, HO)\text{ étendu} + 4\,HBr\text{ étendu};$$

on aura :

État initial.

$S^2 + O^2 + HO + Eau = S^2O^2, HO$ étendu.	x
$4(H + O) = 4HO$	$+138,0$
$2HO = 2HO$	$0,0$
	$x + 138^{Cal},0$
Réaction	$+ 80,4$
	$x + 218^{Cal},4$

État final.

$2(S + O^3 + HO) + Eau = 2(SO^3HO)$ étendu.	$+141,0$
$4(H + Br) + Eau = 4HBr$ étendu	$+118,0$
	$+259,0$
Retranchant :	$218,4$
	$+ 40^{Cal},6$

Ainsi la *formation de l'acide hyposulfureux par les éléments*

$S^2 + O^2 + HO + Eau = S^2O^2, HO$, étendu, dégage : $+ 40^{Cal},6$.

Cette même chaleur de formation peut également être déduite de la chaleur de formation du tétrathionate, combinée avec la chaleur de la réaction bien connue de l'iode sur l'hyposulfite. J'ai trouvé en effet, vers 10°, dans deux expériences concordantes,

$2S^2O^3Na$ étendu $+ I$ (dissous dans KI étendu) $= S^4O^6Na$ étendu $+ NaI$ étendu $\ldots\ldots$ $+4^{Cal},24$

En y ajoutant la chaleur absorbée par la dissolution de l'iode dans l'iodure étendu, soit $-0^{Cal},13$ (*Annales de Chimie*, 5e série, t. XXI, p. 378), ce nombre serait porté à $+4^{Cal},36$, pour l'iode solide, à 10°.

Si maintenant nous admettons que les trois acides hyposulfureux, tétrathionique, iodhydrique ont des chaleurs de neutralisation sensiblement égales; c'est-à-dire si l'on

suppose les chiffres précédents applicables à la réaction

$$2(S^2O^2, HO)\text{ étendu} + I = S^4O^5, HO\text{ étendu} + HI\text{ étendu},$$

on aurait l'équation suivante, x étant la chaleur de formation de l'acide hyposulfureux étendu par les éléments :

$$2x + 4,3(\text{réaction}) + 34,5(\text{chaleur de formation de l'eau}) = 102,2(\text{chaleur de formation de l'acide tétrathionique}) + 13,2(\text{chaleur de formation de HI étendu}),$$

d'où

$$x = +38^{Cal},8.$$

La différence entre les nombres $38^{Cal},8$ et $40^{Cal},6$ ne surpasse pas les erreurs de ce genre de calculs compliqués, où interviennent les données d'expériences multiples.

On pourra admettre en définitive la moyenne, soit $+39^{Cal},7$, pour la *chaleur de formation de l'acide hyposulfureux*.

M. Thomsen avait admis pour cette chaleur de formation, d'abord le chiffre : $+37^{Cal},9$; depuis, il a réduit ce nombre à $+34^{Cal},7$. Il l'a déduit de la chaleur d'oxydation de l'hyposulfite de soude par l'acide hypochloreux. Dès lors, son nombre est subordonné aux chaleurs mêmes de formation du dernier acide et de divers autres composés, pour lesquels j'admets des données un peu différentes des siennes (1). Il indique également pour la chaleur dégagée par la réaction de l'iode cristallisé sur l'hyposulfite, avec formation de tétrathionate : $4^{Cal},0$; valeur qui ne s'écarte guère de la mienne, étant données les différences de température et de concentration. C'est d'ailleurs une quantité dont la mesure directe n'offre aucune difficulté.

En présence de ces divergences, il est utile de contrôler l'exactitude de la chaleur de formation de l'acide hyposul-

(1) *Voir* les Mémoires cités dans ce Volume, p. 435 et 448.

fureux par d'autres voies. En voici une, la plus simple que j'aie pu imaginer. En effet, du nombre que j'ai obtenu, il résulte, entre autres conséquences, la suivante, fort importante, car elle comporte une vérification expérimentale : le décomposition de l'acide hyposulfureux en soufre solide et acide sulfureux dissous,

$$S^2O^2, HO \text{ étendu} = S + SO^2 \text{ dissous},$$

doit absorber de la chaleur, soit

$$+ 38^{Cal},4 - 39,7 = - 1^{Cal},3.$$

Or le fait est facile à vérifier; il a été reconnu par tous les observateurs, et je donnerai de nouvelles mesures à cet égard dans mon troisième Mémoire. Ce fait constitue une confirmation de mes nombres ; alors même que la décomposition ne serait pas totale, comme il sera établi plus loin. L'absorption de chaleur observée dans cette décomposition n'est pas, au contraire, conciliable avec les résultats de M. Thomsen, lesquels exigeraient un dégagement de $+ 3^{Cal},8$. Quelle que soit l'hypothèse théorique faite sur cette décomposition, ce dégagement subsiste, d'après les nombres de ce savant, et il serait même plus considérable encore s'il se formait des acides thioniques. Il y a donc là un contrôle thermochimique de la chaleur de formation de l'acide hyposulfureux, contrôle qu'il est essentiel de mettre en lumière.

Évaluons maintenant les *chaleurs* mêmes *de formation par les éléments* des hyposulfites de potasse et de soude, tant dans l'état dissous qu'à l'état solide et anhydre : ce qui peut se faire en écartant toute hypothèse relative aux chaleurs de neutralisation de l'acide hyposulfureux. On trouve ainsi, tout calcul exécuté :

Hyposulfite de potasse.

$S^2 + O^3 + K$ + eau = S^2O^3K dissous.....	$+136^{Cal},7$
Sel solide, anhydre.....	$+139^{Cal},0$

Hyposulfite de soude.

$S^2 + O^3 + Na$ + Eau = S^2O^3Na dissous.....	$+132^{Cal},0$
Sel solide, anhydre.....	$+131^{Cal},3$

En définitive, on a, d'après mes mesures, le Tableau suivant :

		Soit pour chaque équivalent d'oxygène O = 8.
	Cal	Cal
$S^2 + O^2 + HO$ + Eau = S^2O^2, HO étendu..	+ 39,7	19,85
$S^2 + O^5 + HO$ + Eau = S^2O^5, HO étendu[1]	+103,4	20,68
$S^3 + O^5 + HO$ + Eau = S^3O^5, HO étendu..	+105,4	21,08
$S^4 + O^5 + HO$ + Eau = S^4O^5, HO étendu..	+102,2	20,44
$S^5 + O^5 + HO$ + Eau = S^5O^5, HO étendu..	+107,4	21,42

Il résulte de ces chiffres que la chaleur de formation des quatre derniers acides est presque la même. Mais il serait peut-être téméraire de serrer de trop près les nombres, pour en tirer des conclusions absolues, relativement à la progression entre la chaleur dégagée par l'accumulation successive du soufre dans cette série. La seule remarque assurée, c'est la presque identité de la chaleur dégagée par l'union d'un même poids d'oxygène avec le soufre dans ces divers composés.

Cette relation s'étend d'ailleurs aux trois acides fondamentaux du soufre, acides sulfureux, sulfurique et persulfurique. On a, en effet, d'après mes mesures :

---

(1) En admettant, d'après M. Thomsen, que la décomposition de l'hyposulfate de potasse en acide sulfureux et en sulfate réponde à un phénomène thermique nul, et en faisant le calcul à l'aide de mes données ordinaires.

		Soit pour O = 8gr.
	Cal	Cal
$S + O^2 + Eau = SO^2$ dissous.....	+ 38,4	19,2
$S + O^3 + HO + Eau = SO^3$, HO dissous .	+ 70,5	23,5
$S^2 + O^7 + HO + Eau = S^2O^7$, HO dissous.	+126,6	18,1

L'acide sulfurique, le plus stable de tous, répond au maximum de la chaleur dégagée; non seulement comme proportion absolue, mais comme valeur relative. Cela résulte sans doute de la formation de ses hydrates.

La comparaison entre les chaleurs dégagées par un même poids d'oxygène, uni à un élément donné, dans la formation des composés formés en proportions multiples, suscite des rapprochements intéressants (1). Par exemple :

Dans la formation des deux oxydes du sélénium, acides sélénieux et sélénique, SeO^2 et SeO^3, dissous, on aurait pour $O = 8^{gr}$: $14^{Cal},2$ et $12^{Cal},9$;

Dans la formation des deux oxydes du tellure, acides tellureux et tellurique, TeO^2 et TeO^3 dissous, on aurait pour $O = 8^{gr}$: $20^{Cal},3$ et $17^{Cal},8$.

Les deux chiffres répondant aux deux oxydes principaux sont toujours voisins avec le soufre, le sélénium et le tellure; mais, contrairement à ce qui arrive avec le soufre, ils vont en décroissant, pour le sélénium et le tellure.

Pour les deux oxydes d'arsenic, acide arsénieux et acide arsénique, AsO^3 et AsO^5 en solution étendue, à un même poids d'oxygène combiné, $O = 8^{gr}$, répondent pareillement les nombres voisins : $24^{Cal},5$ et $22^{Cal},5$; valeurs qui sont encore du même ordre de grandeur que pour l'oxydation du soufre.

Pour les trois degrés d'oxydation du phosphore : PO,

(1) En faisant abstraction des combinaisons endothermiques, dont la constitution est spéciale.

PO^3, PO^5, c'est-à-dire pour les acides hypophosphoreux, phosphoreux et phosphorique, envisagés indépendamment de leur eau de constitution, mais toujours pris en solution étendue; pour ces trois oxydes, dis-je, la chaleur dégagée par un même poids d'oxygène uni au phosphore est à peu près double des chiffres relatifs du soufre. En effet, à 8^{gr} d'oxygène combiné au phosphore répondent les valeurs respectives : $37^{Cal},2$; $41^{Cal},7$ et $40^{Cal},5$.

Dans la plupart des acides formés par l'union d'un même élément combiné avec des proportions multiples d'oxygène, il y a donc proportionnalité entre la chaleur dégagée et l'oxygène combiné : loi signalée plus d'une fois depuis Dulong et qui serait sans doute générale, si l'on pouvait rendre absolument comparables les états moléculaires des corps et leurs condensations.

Ajoutons que les nombres ainsi constatés dans les séries qui précèdent, pour la combinaison d'un même poids d'oxygène, varient d'une série à l'autre, suivant une progression presque régulière, étant voisins en valeur absolue des nombres 10, 20 et 40. De même, le nombre 50, pour ce même poids d'oxygène, caractérise la formation de l'acide borique ($53^{Cal},3 \times 3$); et celle de l'acide silicique ($51^{Cal},8 \times 4$) : acides qui sont formés avec le maximum de chaleur dégagée et qui présentent en même temps le maximum de stabilité.

Tous ces nombres méritent d'être rapprochés des progressions thermiques, procédant en raison inverse des poids moléculaires et corrélatives de la stabilité : progressions que j'ai signalées dans la formation des combinaisons hydrogénées des mêmes éléments (1). Il y a dans l'ensemble de ces faits l'indice de relations numériques très générales et très importantes, mais qui peuvent être masquées

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXI, p. 386; 1880. — *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 549.

plus ou moins par la diversité des types et des états moléculaires des éléments et de leurs combinaisons.

Il serait facile de traduire ces relations dans les séries périodiques de poids atomiques, suivant lesquelles on range aujourd'hui l'ensemble des éléments chimiques : chacun fera ce petit calcul, qui n'offre aucune difficulté.

CONSTITUTION DES COMPOSÉS THIONIQUES. ACTION DES ALCALIS;

PAR M. BERTHELOT.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

La détermination des chaleurs de formation des composés thioniques comporte certaines conséquences qu'il m'a paru utile de mettre en évidence par des expériences spéciales : je veux parler des transformations réciproques de ces composés, sous l'influence des acides et sous l'influence des alcalis. C'est cette dernière que je vais examiner d'abord; puis j'exposerai la théorie nouvelle des combinaisons thioniques qui en résulte.

I. — *Pentathionates.*

Ces sels, maintenus à l'ébullition avec un excès d'alcali, se changent, comme on le sait, en hyposulfites (1). Or j'ai reconnu que ce changement a lieu dès la température ordinaire, et qu'il s'opère avec dégagement de chaleur.

Le pentathionate de potasse, S^5O^6K ($167^{Gr},1$), dissous dans l'eau, à $11°,5$, puis additionné d'un grand excès de

(1) FORDOS et GÉLIS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVIII, p. 455.

soude ($2\,5\,NaO$) étendue, a dégagé en quelques minutes : $+11^{Cal},0$.

L'action n'était pas terminée ; mais elle se prolongeait indéfiniment. Elle répond à la moitié de la formule (¹)

$$2(S^5O^5, KO)\text{ étendu} + 3\,KO\text{ étendue} = 5(S^2O^2, KO)\text{ étendu}.$$

Or cette réaction devrait dégager, d'après les données de mes expériences calorimétriques antérieures : $+24^{Cal},1$.

En fait, j'ai trouvé, comme il vient d'être dit, un nombre supérieur à $11^{Cal},0$ pour un seul équivalent de pentathionate ; soit pour deux équivalents :

$$+11,0\times 2 = +22^{Cal},0,$$

la transformation n'étant pas complètement achevée.

Cette métamorphose s'explique donc par la Thermochimie.

Si nous l'examinons de plus près, il est aisé de voir qu'elle est due au changement survenu dans la capacité de saturation des acides. En effet, la transformation directe de l'acide pentathionique en acide hyposulfureux :

$$2(S^5O^5, HO)\text{ étendu} + 3\,HO = 5(S^2O^2, HO)\text{ étendu}$$

répondrait à une absorption de chaleur :

$$+107,9\times 2 - 39,7\times 5 = -17^{Cal},3;$$

tandis que l'énergie mise en jeu par la formation de cinq équivalents de sel, au lieu des deux équivalents primitifs, dégage un excédent de $+41^{Cal},4$ environ ; ce qui fournit l'excès thermique annoncé,

$$+41,4 - 17,3 = +24^{Cal},1,$$

(¹) On substitue dans cette formule la potasse à la soude, pour plus de simplicité ; les chaleurs de neutralisation des deux alcalis étant les mêmes.

On voit comment le principe du travail maximum trouve ici son application et fournit l'interprétation de phénomènes regardés jusque-là comme purement empiriques; il en est ainsi, toutes les fois que n'interviennent pas des phénomènes de dissociation. Nous allons retrouver les mêmes considérations pour toute la série thionique.

II. — *Tétrathionates.*

Ces sels sont également changés en hyposulfites sous l'influence d'un excès d'alcali, avec production simultanée de sulfites. J'ai trouvé que la réaction a lieu avec dégagement de chaleur, conformément à la théorie; seulement elle est plus lente qu'avec le pentathionate de potasse.

En deux minutes, la chaleur dégagée par S^4O^6Na, dissous en présence de 3NaO étendue, agissant à froid, s'est élevée à $+6^{Cal},1$; en douze minutes, à $+9^{Cal},24$; et ce dégagement s'est poursuivi, en se ralentissant indéfiniment.

Voici le détail de l'expérience :

$5^{gr},12$ de tétrathionate de soude, $S^4O^6Na + 2HO$, ont été dissous dans 300^{cc} d'eau et l'on a ajouté à la liqueur 200^{cc} d'une solution de soude ($NaO = 2^{lit}$). Ce sont sensiblement les rapports 1 : 3. La température moyenne du système était $11^{o},27$. On a trouvé :

Au bout d'une demi-minute		.....	$11^{o},35$
»	1	minute	$11,56$
»	2	»	$11,67$
»	3	»	$11,74$
»	4	»	$11,78$
»	5	»	$11,82$
»	7	»	$11,86$
»	8	»	$11,87$
»	12	»	$11,88$

et l'action n'était pas terminée.

La réaction définitivement constatée est la moitié de la suivante :

$$2(S^4O^5, NaO)\text{ étendu} + 3\,NaO\text{ étendue} = 3(S^2O^2, NaO)\text{ étendu} + 2(SO^2, NaO)\text{ étendu};$$

laquelle dégagerait, si elle était complète : $+37^{Cal},1$.

L'énergie mise en jeu dans cette circonstance est due également à l'accroissement survenu dans la capacité de saturation du système et à la chaleur de neutralisation supplémentaire qui en résulte. En effet, le changement direct de l'acide tétrathionique en acides hyposulfureux et sulfureux dissous absorberait

$$(+39^{Cal},7\times 3 + 38,4\times 2 = 195^{Cal},9) - (102,2\times 2 = 204^{Cal},4)\ldots\ldots\ldots - 8^{Cal},5;$$

tandis que la formation desdits acides sulfureux et hyposulfureux, en présence des alcalis, porte la chaleur de neutralisation de

$$+13,8\times 2 = 27^{Cal},6 \quad \text{à} \quad +13^{Cal},8\times 3 + 15,8\times 2 = 73^{Cal},2;$$

ce qui fait un excès de $+45^{Cal},6$, lequel dépasse de beaucoup l'absorption : $-8^{Cal},5$.

Telle est l'origine de l'énergie qui détermine la réaction.

III. — *Trithionates.*

Ces sels sont plus stables et, dès lors, plus difficiles à transformer par les alcalis que les sels précédents. A froid, il n'y a pas d'action immédiate; ce que j'ai vérifié par les mesures suivantes :

$$\left\{\begin{array}{l} S^3O^6K + 6^{lit}\text{ eau, à }11^\circ.\text{ Dissolution}\ldots\ldots \quad -6^{Cal},51 \\ S^3O^6K\text{ dissous} + 2\,NaO\ (1^{éq} = 2^{lit})\ldots\ldots \quad +0^{Cal},05 \end{array}\right.$$

Mais, à chaud, le trithionate se change en hyposul-

fite, d'après Fordos et Gélis, conformément à l'équation

$$2(S^3O^5, KO) \text{ étendu} + 3KO \text{ étendue} = (S^2O^2, KO) \text{ étendu} + 4(SO^2, KO) \text{ étendu}.$$

Cette dernière réaction dégage, d'après le calcul, $+ 18^{Cal},5$.

Mais la chaleur dégagée résulte, comme dans les cas précédents, de l'excès des chaleurs de neutralisation, soit $+ 77,4 - 41,4 = + 36^{Cal},0$, sur la différence des chaleurs de formation des acides eux-mêmes; soit

$$+ 193,3 - 211,4 = - 17^{Cal},5.$$

Cette dernière quantité, étant négative, exclut un dédoublement simple et direct; mais la présence d'un excès d'alcali change le caractère du phénomène, par les énergies auxiliaires qu'elle introduit.

J'ai cru utile de vérifier l'action d'un excès d'alcali sur l'hyposulfite, aussi bien que sur l'hyposulfate, lequel ne saurait d'ailleurs régénérer d'hyposulfite sous cette influence.

Hyposulfite.

D'une part :

	Cal
NaO (un équivalent $= 5^{lit}$) $+ S^2O^3Na, 5HO$ cristallisé à 11°.....	$-5,27$

D'autre part :

$S^2O^3Na, 5HO$ crist. $+ 3^{lit}$ d'eau à 11°.....	$-5,37$	$-5,27$
Cette dissolution $+ NaO$ (un équivalent $= 2^{lit}$).....	$+0,10$	

Il y a accord complet entre les deux déterminations.

La soude est donc sans action immédiate sur l'hyposulfite, à froid; comme on devait s'y attendre.

Hyposulfate.

$2NaO$ (un équivalent $= 2^{lit}$) $+ S^2O^6Na$ (un équivalent $= 2^{lit}$), à 14°..... $-0^{Cal},03$.

L'extrême stabilité de ce sel à la température ordinaire, laquelle est comparable à celle des sulfates, pouvait faire prévoir ce résultat.

Tels sont les faits observés dans la réaction des alcalis sur les sels thioniques.

Constitution des composés thioniques.

Quelques mots maintenant sur la constitution des sels thioniques et sur les conséquences théoriques qui en résultent, au point de vue de la Chimie et de la Thermochimie.

On peut rendre compte de la constitution des composés thioniques par une théorie nouvelle et conforme aux idées actuelles de la Chimie, en les assimilant aux composés qui dérivent de l'association de plusieurs molécules acides, dont la fonction se trouve partiellement saturée, par suite de la formation *d'anhydrides condensés, simples ou doubles*, avec élimination d'eau. L'acide hyposulfureux et l'acide sulfureux en sont les générateurs.

Le premier acide, en raison de l'existence de ses sels doubles, ne saurait avoir une formule plus simple que

$$S^4O^4(H^2O^2), \quad \text{ou} \quad S^2O^2(H^2O) \text{ en atomes.}$$

Il engendrera en principe des anhydrides condensés,

$$(S^4O^4)^n\,(H^2O^2)^{n-m},$$

tels que l'acide pentathionique :

$$(S^4O^4)^5\,(H^2O^2)^2;$$

la diminution dans la capacité de saturation étant proportionnelle au nombre m de molécules d'eau éliminées : ce que l'expérience confirme exactement.

Au lieu d'associer cinq molécules d'acide hyposulfu-

reux, faisons intervenir à la fois cet acide et l'acide sulfureux, nous aurons quatre nouveaux acides, entre lesquels figurent les composés

$$(S^4O^4)^3(S^2O^4)^2(H^2O^2)^2, \text{ acide tétrathionique}$$

et

$$S^4O^4(S^2O^4)^4(H^2O^2)^2, \text{ acide trithionique.}$$

Cette constitution est conforme aux phénomènes chimiques et thermiques qui accompagnent la réaction des alcalis.

La théorie précédente indique en outre qu'il doit exister deux autres acides complexes, tels que les composés

$$(S^4O^4)^4S^2O^4(H^2O^2)^2$$

et

$$(S^4O^4)^2(S^2O^4)^3(H^2O^2)^2.$$

Or le premier de ces composés peut être obtenu en effet sous forme de sel de potasse, isolable par une première cristallisation dans la préparation du pentathionate par le procédé Debus. C'est en le redissolvant dans l'eau aiguisée d'acide sulfurique, en vertu d'une réaction nouvelle, que l'on obtient simultanément des cristaux de pentathionate et de trithionate, faciles à distinguer et à séparer par triage. Ludwig a signalé également ce sel d'un acide intermédiaire.

Quatre des acides complexes annoncés par la théorie ont donc été isolés et ils possèdent exactement la capacité de saturation et les réactions prévues. Il ne reste à obtenir que le cinquième acide

$$(S^4O^4)^2(S^2O^4)^3(H^2O^2)^2,$$

intermédiaire avec le tétrathionate et le trithionate, et qui dès lors a pu être jusqu'ici confondu avec eux.

L'aptitude à former des composés condensés se retrouve

dans l'acide sulfureux, comme je l'ai prouvé par mes études sur la formation du métasulfite :

$$(S^2O^4)^2, 2KO ;$$

formation également accomplie avec perte d'eau, avec diminution correspondante dans la capacité de saturation, et avec dégagement de chaleur depuis le bisulfite : ce qui exclut la possibilité d'une réaction inverse, je dis accomplie directement (1).

Au contraire, le retour à l'état de sulfite neutre, par l'union d'une nouvelle dose de potasse, dégage de la chaleur; précisément comme la régénération de l'hyposulfite au moyen du pentathionate. Certains faits, jusqu'ici incomplètement étudiés, relatifs à la diversité de la valeur numérique que l'on observe parfois en mesurant les chaleurs de neutralisation dans des solutions d'acide sulfureux de même titre apparent; ces faits semblent indiquer que les solutions susdites peuvent contenir des acides sulfureux inégalement condensés : leur formation précéderait celle des composés thioniques, observés par Stas et d'autres observateurs, dans les mêmes solutions.

Je signale en passant cette question, qui mérite un examen plus approfondi : elle ferait remonter la condensation des métasulfites jusqu'à l'acide sulfureux libre.

Quoi qu'il en soit, les analogies de constitution et les changements réciproques des divers acides thioniques sont faciles à expliquer par la théorie exposée plus haut.

Leurs relations thermochimiques le sont également. En effet, les trois composés acides que j'ai étudiés sous ce point de vue sont tous trois formés avec dégagement de chaleur, à partir de leurs composants, comme il convient pour des combinaisons condensées. Ainsi :

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. I, p. 82.

L'acide pentathionique, à partir de l'acide hyposulfureux :

$$5(S^4O^4, H^2O^2) = (S^4O^4)^5(H^2O^2)^2 + 3H^2O^2, \text{ dégage : } +34^{Cal},6$$

L'acide tétrathionique, à partir des acides hyposulfureux et sulfureux :

$$3(S^4O^4, H^2O^2) + 2S^2O^4 \text{ dissous} + 2H^2O^2$$
$$= (S^4O^4)^3(S^2O^4)^2(H^2O^2)^2 + 3H^2O^2, \text{ dégage..... } + 17^{Cal},0$$

L'acide trithionique, à partir des mêmes composants :

$$S^4O^4, H^2O^2 + 4S^2O^4 \text{ dissous} + 4H^2O^2$$
$$= S^4O^4(S^2O^4)^4(H^2O^2)^2 + 3H^2O^2, \text{ dégage..... } +34^{Cal},8$$

La régénération spontanée de l'acide hyposulfureux, au moyen de ces trois acides libres, ne peut donc avoir lieu : je dis par une réaction simple, totale et directe, attendu qu'elle absorbe de la chaleur; bien que cet acide puisse reparaître parmi les produits complexes et secondaires qui dérivent d'une dissociation.

Au contraire, si l'on fait intervenir un excès d'alcali, la transformation des anhydrides condensés en sels non condensés accroît la capacité de saturation : de là résulte une énergie complémentaire, que j'ai calculée plus haut, et qui surpasse notablement l'absorption de chaleur produite par la transformation des acides libres. La réaction inverse, c'est-à-dire la régénération de l'acide hyposulfureux au moyen des alcalis, devient par là possible; elle est même nécessaire, si l'on fait intervenir une température et des conditions convenables.

La théorie générale des anhydrides condensés rend donc un compte exact, à la fois chimique et thermochimique, de la constitution, des conditions de réaction et des transformations des composés thioniques. Il serait facile de montrer qu'elle s'applique également aux acides métaphosphorique et pyrophosphorique, composés pareillement

condensés avec perte dans la capacité de saturation, si on les compare à l'acide phosphorique normal et tribasique. Tous ces composés, jusqu'ici réputés isolés et exceptionnels, se rattachent aux mêmes théories générales que les acides organiques.

SÉRIE THIONIQUE. — ACTION DES ACIDES SUR LES HYPOSULFITES;

PAR M. BERTHELOT.

TROISIÈME MÉMOIRE.

L'étude de l'action des acides sur les hyposulfites jette un jour nouveau sur la constitution des sels de la théorie thionique. Elle peut servir à déterminer la chaleur de neutralisation de l'acide hyposulfureux, ou plus exactement à fixer des limites entre lesquelles cette chaleur est comprise; car la mise en liberté de l'acide hyposulfureux déplacé par certains acides est accompagnée, d'une façon inséparable, par la décomposition même de cet acide en acide sulfureux et en soufre, décomposition dont la progression est un peu plus lente cependant et dans laquelle l'état du soufre varie suivant les circonstances; enfin l'acide sulfureux, à mesure qu'il est produit par cette décomposition, réagit sur l'acide hyposulfureux non encore décomposé, et il s'y combine, en formant les acides condensés qui résultent de l'union de ces deux acides simples, c'est-à-dire les acides de la série thionique.

Cette troisième réaction commence immédiatement, de même que les deux autres; mais elle se développe plus lentement que la décomposition de l'acide hyposulfureux, laquelle est elle-même plus lente que le déplacement à peu près instantané de cet acide par les acides forts.

Les acides thioniques dissous, étant dissociables, peu à peu, et en sens inverse, en présence de l'eau, les phénomènes qui se produisent résultent d'équilibres fort complexes et progressivement manifestés entre ces réactions contraires.

Tels sont les résultats essentiels de l'étude nouvelle que j'ai faite de l'action des acides sur les hyposulfites, action déjà examinée par bien des observateurs, qui n'en avaient pas aperçu toute la complexité.

J'exposerai d'abord les résultats thermiques et chimiques, observés en faisant agir sur un hyposulfite divers acides de force inégale, tels que les acides borique et acétique d'abord; puis les acides sulfurique et chlorhydrique, employés dans diverses concentrations et proportions relatives. Enfin j'examinerai spécialement la réaction sur un hyposulfite de l'acide sulfureux, l'un des produits de sa décomposition même.

I. — Déplacement de l'acide hyposulfureux par un autre acide.

J'ai fait réagir sur l'hyposulfite de soude dissous divers acides de force inégale, pris à l'état de solutions étendues, et j'ai cherché à définir les résultats obtenus par deux méthodes : d'une part, en mesurant la chaleur dégagée dans les premières minutes du mélange;

Et, d'autre part, en déterminant la dose d'iode absorbable par les liqueurs, tant au premier moment, qu'au bout d'intervalles croissant progressivement jusqu'à plusieurs jours.

Voici les résultats, exposés suivant l'ordre des énergies relatives des acides.

1° Acide borique.

Expérience calorimétrique.

$S^2O^3Na\,(79^{gr} = 2^{lit}) + BO^3\,(35^{gr} = 4^{lit})$, à 11°,5.... $+ 0^{Cal},06$.

L'effet est sensiblement nul, et la liqueur reste incolore et transparente. Elle demeure telle pendant seize jours, et sa constitution même reste également invariable, comme je l'ai vérifié par la réaction de l'iode.

Titrage de la liqueur.

10^{cc} des composants de cette liqueur auraient dû absorber, d'après un calcul fondé sur la dose de l'hyposulfite employé dans la préparation de ce mélange : $8^{cc},2$ d'une solution titrée d'iode (solution renfermant par litre environ un dixième d'équivalent d'iode, dissous dans l'iodure de potassium).

Ce titre, déterminé ensuite à plusieurs reprises, est demeuré exactement le même pendant seize jours (vers 10° à 12°).

Ainsi l'acide borique ne déplace pas sensiblement à froid l'acide hyposulfureux, et l'on est autorisé à en conclure que la chaleur de neutralisation du dernier acide surpasse sensiblement $+ 11^{Cal},6$; chaleur dégagée par la formation du borax.

2° Acide acétique.

Expérience calorimétrique.

$S^2O^3Na\,(79^{gr} = 2^{lit}) + C^4H^4O^4\,(60^{gr} = 2^{lit})$, à $11°,0$.

Effet thermique sensiblement nul.

Cet effet nul s'observe au premier moment du mélange, sans que la liqueur louchisse. Mais, au bout d'une minute et demie environ, la liqueur louchit, tout en demeurant translucide, et la température n'éprouvant pas de variation sensible : probablement parce que la transformation chimique est extrêmement lente. Le louche augmente peu à peu pendant plusieurs heures; mais la nuance blanchâtre de la liqueur ne se modifie guère.

Titrage de la liqueur.

Pour mieux caractériser la progression des phénomènes, j'ai eu recours à l'action de l'iode.

5^{cc} de la solution d'hyposulfite employée, additionnée d'acide acétique, absorbait immédiatement 12^{cc},6 de la solution titrée d'iode.

Après son mélange avec l'acide acétique, le même volume d'hyposulfite, conservé vers 10° à 12°, a absorbé :

Au bout de 5 minutes : 12^{cc},6;

Au bout de 15 minutes, cette dose avait crû jusqu'à 12^{cc},8,

Et ce chiffre est demeuré le même pendant 20 heures. Mais, au bout de 8 jours, le titre en iode de la liqueur avait diminué sensiblement et était tombé à 11^{cc},0;

Au bout de 16 jours : à 10^{cc},3 ;

Toujours pour le même volume initial.

Pour comprendre la signification de ces chiffres, il est nécessaire de rappeler que la transformation intégrale de l'acide hyposulfureux en acide sulfureux et soufre aurait dû doubler la dose d'iode absorbée, c'est-à-dire la porter à 25^{cc},2.

Au contraire, la transformation intégrale d'un mélange d'acide sulfureux et d'acide hyposulfureux, en acides thioniques, ferait disparaître entièrement l'aptitude du mélange à absorber l'iode.

En effet, j'ai vérifié que des liqueurs renfermant 2^{gr} de chacun des sels suivants :

Trithionate de potasse;

Tétrathionate de soude;

Pentathionate de potasse;

Pris isolément à l'état de pureté et dissous dans 50^{cc} d'eau, puis additionnés chacun d'une dose d'acide chlorhydrique étendu, précisément équivalente à l'alcali que

renfermaient les sels, demeurent ensuite (vers 11°) sans action sur une trace d'iode teintant la liqueur, pendant 5 minutes, et même pendant 10 minutes; pendant 1 heure, et pendant 20 heures.

Cependant, à la longue, ces liqueurs finissent par régénérer de l'acide sulfureux et du soufre ; mais la décomposition est si lente qu'elle n'intervient pas pendant la première heure du mélange.

Par opposition, nous montrerons tout à l'heure que l'acide hyposulfureux, une fois mis en liberté par les acides forts, se décompose très rapidement en soufre et acide sulfureux.

On peut conclure de ces observations que l'acide acétique ne déplace l'acide hyposulfureux de sa combinaison avec la soude que dans une proportion peu sensible : je dis immédiatement et vers 11° ; ce qui indique que la chaleur de neutralisation de l'acide hyposulfureux est probablement supérieure à $+13^{Cal},3$.

Cependant, en y regardant de plus près, on peut constater l'indice d'un léger partage initial, d'après la précipitation du soufre (résultant du dédoublement de l'acide hyposulfureux), jointe au faible accroissement observé dans l'absorption de l'iode. Ce léger partage me paraît dû aux mêmes causes que la légère décomposition du chlorure de sodium par l'acide acétique; décomposition réelle, quoique minime, et que j'ai expliquée par une certaine formation d'acétate acide de soude dissous dans les liqueurs (*Mécanique chimique*, t. II, p. 598). On peut en tirer une nouvelle indication, propre à montrer que la chaleur de neutralisation de l'acide hyposulfureux doit être fort voisine de celle de l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire du chiffre $13^{cal},7$, qui caractérise vers 15° la plupart des acides forts proprement dits.

Quoi qu'il en soit, il se produit ainsi une faible dose d'acide sulfureux et cet acide réagit à son tour peu à peu

sur l'hyposulfite excédent : il en partage la base, et il se combine pour son propre compte avec l'acide hyposulfureux, en formant des acides thioniques. Ainsi s'établissent une série de réactions lentes et progressives, lesquelles diminuent en sens inverse la dose d'iode absorbable par la liqueur : c'est en effet ce que montrent les chiffres ci-dessus.

Venons maintenant aux acides forts, qui déplacent franchement l'acide hyposulfureux.

3° Acide sulfurique.

J'ai opéré avec des liqueurs très étendues.

Expériences calorimétriques.

$S^2O^3Na(79^{gr} = 8^{lit}) + SO^4H(49^{gr} = 8^{lit})$, à 11°.

Au moment du mélange, la liqueur demeure transparente et il se dégage $+ 0^{Cal},1$. Mais presque aussitôt elle louchit, avec formation de soufre, en même temps qu'il se produit un léger abaissement de température ($-0^{Cal},2$). Le phénomène n'a pas été suivi plus loin.

Le premier effet montre que la chaleur de neutralisation de l'acide hyposulfureux est inférieure à celle de l'acide sulfurique, et même, — si l'on assimile celle du premier acide à celle de l'acide chlorhydrique —, inférieure à la chaleur dégagée dans la formation du bisulfate de soude, soit $+14^{Cal},7$. C'est là une limite supérieure, voisine d'ailleurs du chiffre 13,7 assigné plus haut comme limite inférieure de cette même chaleur de neutralisation.

Il n'est pas permis de conclure davantage, la décomposition de l'acide hyposulfureux se produisant aussitôt, en absorbant de la chaleur.

Cette décomposition est si prompte que le dégagement initial de chaleur signalé ci-dessus n'a pas toujours pu être observé. Souvent l'absorption de chaleur se manifeste tout d'abord : ce qui est arrivé, par exemple, avec des

liqueurs quatre fois aussi concentrées que les précédentes. Ici la chaleur absorbée a été trouvée $-0^{Cal},33$; c'est la résultante des deux effets signalés ci-dessus.

4° Acide chlorhydrique.

J'ai opéré en faisant varier les proportions relatives et la concentration.

Expériences calorimétriques.

(*a*) $S^2O^3Na(79^{gr} = 2^{lit}) + \frac{1}{4}HCl(36^{gr},5 = 8^{lit})$, à 11°,5.
1er effet manifesté au bout d'une demi-minute : $+0^{Cal},04$.

Puis la liqueur, au bout d'une minute, louchit et la température s'abaisse, avec absorption de $-0^{Cal},04$, en deux minutes nouvelles.

(*b*) $S^2O^3Na(79^{gr} = 8^{lit}) + \frac{1}{2}HCl$ (un équivalent $= 8^{lit}$), à 10°,9.
1er effet : $-0^{Cal},24$; 2e effet additionnel : $-0^{Cal},25$.
En tout : $-0^{Cal},49$ pour $\frac{1}{2}HCl$. Soit $-0^{Cal},98$ pour HCl.

(*c*) $S^2O^3Na(79^{gr} = 8^{lit}) + HCl$ (un équivalent $= 8^{lit}$), à 10°,8.
1er effet : $-0^{Cal},48$; 2e effet $-0^{Cal},49$. En tout : $-0^{Cal},97$.

(*d*) $S^2O^3Na(79^{gr} = 2^{lit}) + HCl$ (un équivalent $= 2^{lit}$), à 11°,3.

Au bout d'une minute, il se précipite du soufre blanchâtre, avec un abaissement de température, répondant à une absorption de $-1^{Cal},00$;

Puis la température remonte un instant, avec dégagement de $+0^{Cal},08$; en même temps le soufre jaunit et la liqueur prend l'odeur de l'acide sulfureux.

Ensuite il se produit un nouvel abaissement de température, répondant à une absorption de $-0^{Cal},06$, et la réaction se poursuit lentement.

(*e*) $S^2O^3Na(79^{gr} = 2^{lit}) + 2HCl$ (un équivalent $= 1^{lit}$), à 11°,4.

La liqueur, incolore un instant, louchit presque aussitôt, avec précipitation de soufre blanc et absorption de $-1^{Cal},27$;

Ce soufre blanc jaunit très rapidement.

Les changements successifs deviennent moins distincts, à mesure que la température s'élève.

(*f*) $S^2O^3Na(79^{gr} = 2^{lit}) + \frac{1}{4}HCl$ (un équivalent $= 2^{lit}$), à 18°,3;

il se produit aussitôt une absorption de $-0^{Cal},27$, soit $-1^{Cal},08$ pour HCl.

Ces chiffres établissent l'existence de plusieurs actions successives et presque inséparables (¹). Cependant la décomposition de l'acide hyposulfureux est sensiblement plus lente dans les liqueurs les plus étendues et les moins riches en acide chlorhydrique. Or, dans de telles liqueurs, l'absorption initiale de chaleur est plus faible, et elle paraît même susceptible de se changer parfois en un léger dégagement de chaleur. L'absorption de chaleur est attribuable, dès lors, en grande partie du moins, au dédoublement de l'acide hyposulfureux.

En raison de ces circonstances, la chaleur de neutralisation de l'acide hyposulfureux me paraît, je le répète, devoir être fort voisine de celle de l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire à peu près la même que celle de l'acide hyposulfurique. Jusqu'à détermination plus précise, elle pourra, je crois, être fixée sans erreur notable vers $+13^{Cal},8$, au voisinage de 10°.

Cette évaluation reporte toute l'absorption de chaleur observée sur la décomposition propre de l'acide hyposulfureux : ce qui concorde avec ce fait que l'absorption de chaleur, aussi bien que la décomposition, ne se produit pas toujours au premier moment, mais seulement au bout de quelques instants.

Ajoutons que l'absorption de chaleur observée ($-1^{Cal},0$

(¹) M. Foussereau a reconnu l'existence de phases analogues, par la mesure des résistances électriques, dans des mélanges d'hyposulfite et d'acide chlorhydrique (*Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. XV, p. 533).

à $-1^{Cal},3$) répond précisément à la différence des chaleurs de formation des acides sulfureux et hyposulfureux depuis leurs éléments, soit :

$$+38,4-39,7=-1^{Cal},3,$$

telles que j'ai été conduit à les évaluer d'après mes mesures. Cette relation numérique est d'une haute importance dans la question.

Désireux de pousser aussi loin que possible l'étude de ces phénomènes, j'ai déterminé également les quantités de chaleur dégagée lorsqu'on traite une solution d'hyposulfite cinq fois plus concentrée par l'acide chlorhydrique plus concentré également, toujours à équivalents égaux.

$$(g)\begin{cases} (S^2O^3Na,5HO=124^{gr})[\text{cinq équivalents}=1^{lit}] \\ +HCl(36^{gr},5)[\text{cinq équivalents}=1^{lit}],\ \text{à } 11^{\circ}. \end{cases}$$

En versant l'acide dans la liqueur saline, il s'est produit aussitôt un abaissement de température de $-4^{\circ},55$; puis la température a remonté un peu et elle est demeurée stationnaire pendant quelques minutes.

Le premier abaissement de température, produit en une minute, répondait à une absorption de chaleur de $-1^{Cal},845$, par équivalent d'acide et de sel.

Le dégagement de chaleur consécutif, au bout d'une minute et demie, a été trouvé égal à $+0^{Cal},053$; la somme des deux effets étant : $-1^{Cal},792$.

(*h*). Si l'on verse au contraire la solution saline dans la liqueur acide, les phénomènes sont un peu différents. Il s'est produit également, en une minute, un abaissement maximum de température, répondant à une absorption de $-1^{Cal},880$;

Puis on a observé une élévation de température, répondant, au bout d'une nouvelle minute, à $+0^{Cal},081$;

Mais ensuite le thermomètre s'est abaissé de nouveau, avec une absorption de chaleur de plus en plus lente, la-

quelle, au bout de vingt minutes, s'élevait à $-0^{Cal},243$.

Les mesures n'ont pas pu être poussées plus loin, à cause du ralentissement du phénomène.

La chaleur totale absorbée s'est élevée, dans ces conditions, à $-2^{Cal},042$.

Pendant cette opération, le mélange d'hyposulfite et d'acide est demeuré incolore durant une fraction de seconde; puis la liqueur a jauni, en restant transparente pendant quelques secondes; elle s'est troublée presque aussitôt, et il s'est formé, avant que la première minute fût écoulée, un précipité de soufre mou, en même temps que la liqueur exhalait une odeur d'acide sulfureux.

Le phénomène qui domine ici est évidemment la décomposition de l'acide hyposulfureux en soufre et acide sulfureux :

$$S^2O^2, HO \text{ dissous} = SO^2 \text{ dissous} + HO + S.$$

Mais le soufre, en raison de son état mou, absorbe pour se constituer une quantité de chaleur notablement supérieure à celle du soufre octaédrique : quantité qui peut être évaluée à $+0^{Cal},7$, d'après la différence entre $-2,04$ et $-1,3$, nombres observés plus haut.

Cette formation du soufre mou est précédée par celle de liqueurs jaunes et transparentes, que l'on voit apparaître aussi dans la réaction de l'acide sulfureux en excès sur le sulfite de soude, et dans diverses circonstances de la préparation des acides thioniques. Elles renferment sans doute des combinaisons polysulfurées spéciales, mais dont l'existence transitoire n'a pas permis jusqu'ici de les saisir et de les manifester avec certitude. Quoi qu'il en soit, le soufre mou des hyposulfites offre des caractères tout spéciaux, sur lesquels j'avais appelé autrefois l'attention (1).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 376.

Mais revenons à la décomposition des hyposulfites, afin de mettre plus complètement en évidence son caractère progressif et la formation des acides thioniques, résultant de la réaction de l'acide hyposulfureux sur l'acide sulfureux, engendré lui-même par la décomposition d'une partie de ce même acide hyposulfureux.

Donnons, pour caractériser les phénomènes, les chiffres obtenus au moyen de l'iode, dans l'étude de la transformation progressive de divers mélanges d'acide chlorhydrique et d'hyposulfite, vers la température de 10° à 12°.

Équivalents égaux
S^2O^3Na ($79^{gr} = 2^{lit}$)
+ HCl (un équivalent $= 2^{lit}$).

	Titre.	Dose de S^2O^2, HO décomposée.
	cc	
Titre initial (liqueurs séparées)...	12,7	0,0
Mélange. Après 5m	14,7	15,7 cent.
» 15m.....	17,3	35,7
» 1h.....	18,8	47,5
» 3h.....	19,1	50
» 20h.....	(18,7)	(46,7)
» 26h.....	(18,5)	(45,1)
» 50h.....	(16,5)	(28,7)

Excès d'acide chlorhydrique
S^2O^3Na ($79^{gr} = 2^{lit}$)
+ 2 HCl (1 éq. $= 2^{lit}$)

	Titre.	Dose décomposée.
	cc	
Titre initial (liqueurs séparées)....	8,5	0,0
Mélange. Après 5m	10,0	17,6 cent.
» 15m.....	11,6	36,5
» 1h.....	13,2	54,1
» 3h.....	13,5	58,8
» 20h.....	14,0	64,7
» 26h.....	14,0	64,7
» 50h.....	(13,6)	(60,0)

	Excès d'hyposulfite. S^2O^3Na ($79^{gr} = 2^{lit}$) $+ \frac{1}{4}HCl$ (1 éq. $= 2^{lit}$)	
	Titre.	Dose décomposée.
	cc	
Titre initial (liqueurs séparées)....	20,4	0,0
Mélange. Après 5m.....	22,5	10,3 cent.
» 15m.....	23,7	16,2
» 1h.....	24,2	18,7
» 3h.....	(23,8)	(16,7)
» 20h.....	(21,7)	(6,4)
» 8j.....	(11,6)	(— 47,0)
» 16j.....	(8,5)	(— 58,0)

On a calculé la dose de l'acide hyposulfureux décomposé, en admettant qu'il se transforme uniquement en acide sulfureux et soufre; mais cette dose calculée est inférieure à la réalité, l'acide sulfureux formé s'unissant à mesure, quoique plus lentement, à l'acide hyposulfureux non décomposé, pour donner des acides thioniques, lesquels sont sans action immédiate sur l'iode, ainsi qu'il a été dit plus haut.

En négligeant cette circonstance, qui agit en sens inverse des effets constatés, on voit par les nombres ci-dessus que la décomposition de l'acide hyposulfureux commence immédiatement et qu'elle s'accroît avec le temps, jusqu'à un certain terme où elle semblerait rétrograder. Cet accroissement initial est d'autant plus rapide que la dose d'acide chlorhydrique est plus forte : ce qui semble accuser un certain partage de la soude entre cet acide et l'acide hyposulfureux.

La décomposition apparente n'a pas dépassé la moitié, à équivalents égaux; les deux tiers, avec deux équivalents d'acide chlorhydrique.

La décomposition réelle est nécessairement plus forte, à cause de l'union progressive des acides sulfureux et hyposulfureux. Quant à la rétrogradation apparente, elle s'explique parce que, au bout de quelques heures, l'union des deux derniers acides, pour constituer des acides thioniques, de-

vient assez considérable pour que le titre iodique de la liqueur varie en sens inverse; c'est-à-dire qu'il aille en diminuant.

Cette diminution est plus prompte quand la liqueur renferme un excès d'hyposulfite de soude, ainsi qu'on devait s'y attendre. En fait, dans ce dernier cas, elle a abaissé, au bout de 8 et de 16 jours, le titre iodique à la moitié et presque au tiers de celui qui répondait à l'hyposulfite initial. Ces résultats sont décisifs.

II. — Action de l'acide sulfureux sur les hyposulfites.

Pour caractériser plus complètement les phénomènes, j'ai examiné la réaction de l'acide sulfureux sur l'hyposulfite de soude, toujours vers 10° à 12°.

Expériences calorimétriques.

	Cal
$S^2O^3Na(79^{gr} = 2^{lit}) + SO^2(32^{gr} = 2^{lit})$, à 11°,5, il se dégage..	+ 0,10
$S^2O^3Na(79^{gr} = 2^{lit}) + 2\,SO^2(32^{gr} = 2^{lit})$, à 11°,6	+ 0,21
$S^2O^3Na(79^{gr} = 2^{lit}) + \frac{1}{2}SO^2(32^{gr} = 2^{lit})$, à 11°,9.....	+ 0,06

Toutes ces réactions sont exothermiques; elles répondent à la fois à un certain partage de la base entre l'acide sulfureux et l'acide hyposulfureux et à une combinaison de ces mêmes acides entre eux, pour former les composés thioniques.

Aussitôt après le mélange, les liqueurs jaunissent; puis elles déposent du soufre. Ce dépôt est surtout abondant avec un excès d'hyposulfite; tandis qu'en présence d'un excès notable d'acide sulfureux il ne se produit que des traces de soufre, lesquelles semblent même se redissoudre peu à peu.

Titrage des liqueurs.

J'ai suivi la marche progressive de la combinaison entre les acides sulfureux et hyposulfureux, au moyen de l'iode, toujours vers 12°.

S^2O^3Na ($79^{gr} = 2^{lit}$) $+ SO^2$ ($32^{gr} = 2^{lit}$).

	Titre.	Diminution du titre en centièmes.
	cc	
Titre initial (liqueurs séparées).....	35,7	0,0
Mélange. Après 5^m.....	35,0	2,0
» 15^m.....	35,0	2,0
» 1^h.....	34,7	2,8
» 3^h.....	33,7	5,6
» 20^h.....	29,8	16,5
» 4^j.....	25,3	29,2
» 12^j.....	17,7	50,4

S^2O^3Na ($79^{gr} = 2^{lit}$) $+ 2SO^2$ ($32^{gr} = 2^{lit}$).

	Titre.	Diminution du titre.
	cc	
Titre initial (liqueurs séparées).....	38,1	0,0
Mélange. Après 5^m.....	37,5	1,6
» 1^h.....	36,8	3,4
» 3^h.....	36,2	5,0
» 3^j.....	27,1	28,9
» 12^j.....	22,0	42,3

S^2O^3Na ($79^{gr} = 2^{lit}$) $+ \frac{1}{2} SO^2$ ($32^{gr} = 2^{lit}$).

	Titre.	Diminution. du titre.
	cc	
Titre initial (liqueurs séparées).....	32,1	0,0
Mélange. Après 5^m.....	31,5	1,9
» 15^m.....	31,4	2,2
» 1^h.....	31,0	3,4
» 3^h.....	30,3	5,7
» 3^j.....	20,5	36,2
» 12^j.....	11,4	64,5

Pour concevoir pleinement ce qui se passe dans ces conditions, il convient de rappeler que, s'il est certain que les acides sulfureux et hyposulfureux se combinent peu à peu pour former les acides thioniques; il est également vrai que chacun des acides thioniques, pris à l'état de pureté, se décompose en sens inverse, en reproduisant de l'acide sulfureux, du soufre et les autres acides thioniques, quoique plus lentement. De l'existence constatée de ces deux réactions contraires, résulte l'impossibilité de combiner en totalité l'acide sulfureux avec l'acide hyposulfureux, même en présence d'un excès notable de ce dernier; observons, en outre, que l'acide sulfureux, mis en présence de l'hyposulfite de soude, doit partager d'abord la base, pour pouvoir mettre en liberté une certaine dose d'acide hyposulfureux, auquel il se combine ensuite.

De là des équilibres complexes, où interviennent les acides sulfureux, hyposulfureux et les acides trithionique, tétrathionique et pentathionique; sans préjudice du soufre, susceptible d'entrer pour son propre compte en réaction avec les sulfites. Ces équilibres complexes rappellent ceux des carbures pyrogénés, avec leurs condensations et combinaisons multiples; ils obéissent à des lois analogues. Ils se produisent nécessairement, toutes les fois que l'on décompose un hyposulfite par un acide fort, capable de mettre en liberté tout ou partie de l'acide hyposulfureux; celui-ci se décomposant en soufre et acide sulfureux, qui exerce les réactions précitées et donne lieu à des systèmes d'équilibres analogues.

SUR LA COMPOSITION DU MIEL EUCALYPTÉ;

PAR M. MAQUENNE.

Dans le commerce des produits pharmaceutiques, on désigne sous le nom de *miel eucalypté* une substance pâteuse, assez semblable comme aspect à nos miels indigènes, qui exhale une odeur forte et caractéristique d'eucalyptol. Ce produit est sécrété par une espèce particulière d'insectes, l'*abeille noire*. En Australie, elle construit d'immenses ruches au sommet des Eucalyptus gigantesques qui, dans ce pays, peuvent atteindre jusqu'à 20^{m} de diamètre et plus de 100^{m} de hauteur. Ces ruches pèsent plusieurs milliers de kilogrammes, et M. Guilmeth, à qui l'on doit ces observations, en cite quelques-unes qui ont fourni 5000^{kg} de miel brut.

M. le docteur Thomas Caraman a présenté sur cette substance une Note à l'Académie de Médecine, dans sa séance du 25 janvier 1887; le miel eucalypté y est décrit comme formé surtout de lévulose, associé à des carbures terpéniques, à des résines et enfin à une petite quantité d'eau, mais non fermentescible.

Il y avait quelque raison de penser que, peut-être, ce miel renfermait un sucre spécial, différent de ceux que l'on rencontre dans les miels ordinaires, et qui avait été confondu avec le lévulose. Cette hypothèse trouvait d'ailleurs un point d'appui sur ce fait, signalé autrefois par M. Berthelot, que certaines mannes d'Eucalyptus sont surtout formées de mélitose, substance qui, plus tard, a été retrouvée dans les tourteaux de coton et dans les mélasses de raffinerie. J'ai cru intéressant de reprendre cette étude : grâce à M. Berthelot, qui a bien voulu me

procurer un copieux échantillon de ce produit, dû à l'obligeance de M. Chevrier, pharmacien à Paris, j'ai pu reconnaître que le miel eucalypté présente, à part quelques impuretés qui lui communiquent son odeur et sa saveur particulières, la même composition que nos miels indigènes; c'est-à-dire qu'il renferme à la fois du dextrose et du lévulose, sensiblement en parties égales, sans qu'il soit possible d'y déceler la présence d'un principe sucré nouveau.

Je rapporterai ici brièvement les résultats qui me permettent d'énoncer cette affirmation.

A l'état normal, le miel eucalypté constitue un sirop épais, dans lequel on distingue des cristaux très nets, mais sensiblement moins nombreux que dans nos miels de bonne qualité. Il forme avec l'eau une solution un peu trouble, sans qu'il se sépare de résines ni d'huile essentielle : les produits terpéniques ou résineux qui lui donnent son odeur ne s'y trouvent donc qu'en faible proportion.

Traité à chaud par l'alcool absolu, le miel eucalypté donne une solution claire qui, abandonnée sous une cloche, en présence de la chaux vive, produit, après quelques jours, un dépôt dur et adhérent, dans lequel on remarque de petits cristaux. Le sucre interverti, traité de la même manière, ne durcit qu'après un temps plus long : cette différence tient vraisemblablement à la présence, dans le miel eucalypté, d'un produit dextriniforme ou gommeux, qui reste comme résidu quand on l'épuise, à froid, par l'alcool absolu. Cette substance, très peu abondante d'ailleurs, est entièrement soluble dans l'eau et se précipite à l'état floconneux quand on ajoute de l'alcool à ses solutions aqueuses.

Si l'on agite le miel eucalypté avec cinq à six fois son volume d'alcool méthylique fort, on voit toute la partie sirupeuse se dissoudre, en donnant un liquide limpide; les

cristaux qui s'y trouvaient mélangés se déposent rapidement et peuvent être alors séparés par décantation. Essoré à la trompe, puis recristallisé dans l'alcool méthylique bouillant, ce produit constitue du dextrose pur : en effet, à l'état anhydre, tel qu'il se dépose de ses solutions méthyliques chaudes, il commence à fondre vers 145°; cristallisé dans l'eau, puis séché à froid, il fond à 80°; maintenu pendant quelque temps à l'étuve, à 75°, le produit fusible à 80° perd 1 molécule d'eau et ne fond plus, comme le précédent, qu'à 145°.

Une solution renfermant 12^{gr} de ce sucre pour 100^{cc} et préalablement chauffée au bain-marie, pour éviter le phénomène de la birotation, a donné au polarimètre, dans un tube de $0^{m},22$, une déviation de 13°56′ à droite, d'où l'on déduit $[\alpha]_D = 52°,77$. Ce nombre est extrêmement voisin du pouvoir rotatoire 52°,85 qu'indique Soxhlet pour une solution de dextrose anhydre à 18,6 pour 100.

Enfin ce sucre, chauffé au bain-marie avec une solution de chlorhydrate de phénylhydrazine et d'acétate de sodium, a donné immédiatement un précipité de phénylglucosazone fusible à 205°.

Le liquide méthylique séparé par filtration du dextrose a été évaporé dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse, et le résidu repris par l'eau. La solution ainsi obtenue renfermait, d'après un dosage à la liqueur de Fehling, 43,4 pour 100 de sucre réducteur, évalué en sucre interverti; au saccharimètre, elle a donné, dans un tube de $0^{m},22$, une déviation de 24° à gauche; ce qui correspond à un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -25°,1$. Ce nombre est fort éloigné de celui qui exprime le pouvoir rotatoire du lévulose : la portion du miel qui a été dissoute dans l'alcool méthylique renfermait donc encore une quantité notable de dextrose. On a essayé de faire cristalliser celui-ci, mais sans succès; après deux mois de repos, à l'air libre, le

sirop obtenu par la concentration du liquide précédent n'avait rien déposé.

On a alors caractérisé le dextrose par l'examen de ses produits d'oxydation. La solution concentrée du produit incristallisable a été chauffée au bain-marie avec de l'acide azotique, jusqu'à ce qu'il se dégage d'abondantes vapeurs rouges, puis on a abandonné le résidu à lui-même : après trois jours, il ne s'était rien déposé, ce qui exclut la présence du galactose ou de ses dérivés qui, dans ces conditions, auraient fourni de l'acide mucique. Le produit a été alors saturé par le carbonate de potasse, puis additionné d'acide acétique en excès : le lendemain il s'était formé un abondant dépôt de saccharate monopotassique, immédiatement reconnaissable au microscope.

La présence du dextrose était donc établie.

A défaut de réaction directe permettant de caractériser le lévulose, on a ensuite traité une autre portion du mélange par le réactif de Fischer, c'est-à-dire par le chlorhydrate de phénylhydrazine et l'acétate de sodium, qui donnent, comme on le sait, la même osazone avec le dextrose et avec le lévulose. Le produit obtenu a été comparé à celui que donne le sucre interverti, et, pour plus de sûreté encore, on a traité en même temps, de la même manière et par la même quantité de réactif, des volumes égaux (10^{cc}) de deux solutions renfermant, l'une le produit incristallisable du miel, l'autre du sucre interverti, étendues de manière à présenter, vis-à-vis de la liqueur de Fehling, le même pouvoir réducteur : ce pouvoir réducteur correspondait à environ 8 pour 100 de glucose.

Après deux heures de chauffe, on a recueilli les osazones produites, on les a lavées sur filtre avec la même quantité d'eau, enfin on les a séchées et pesées; on a ainsi obtenu :

Avec le sucre incristallisable du miel.....	$0^{gr},981$
Avec le sucre interverti.....	$0^{gr},965$

de phénylglucosazones qui, purifiées par une seconde cristallisation dans l'alcool, fondaient l'une et l'autre à 205°.

Il résulte évidemment de ces chiffres que le sirop du miel eucalypté possède une composition très voisine de celle du sucre interverti, et en particulier qu'il renferme du lévulose; car la proportion de dextrose qui s'y trouve ne suffirait pas à produire une précipitation aussi abondante de phénylglucosazone.

Le pouvoir rotatoire et le pouvoir réducteur de tous ces produits, y compris le miel primitif, ne sont pas modifiés par les acides à l'ébullition : il n'existe donc, dans ces mélanges, aucun saccharose dont le dédoublement viendrait évidemment changer leur action sur la liqueur de Fehling ou sur la lumière polarisée.

Le miel eucalypté fermente au contact de la levure, peut-être un peu moins activement que le sucre ordinaire, mais d'une manière complète : 137^{cc} d'une dissolution préparée avec le sirop du miel et renfermant, d'après un titrage effectué par la liqueur cupropotassique, $10^{gr},8$ de glucose, ont donné en trois jours $4^{gr},5$ d'alcool; la fermentation n'était pas alors entièrement terminée, et le résidu de la distillation, remis à fermenter, a produit encore 220^{cc} d'acide carbonique, ce qui correspond à environ $0^{gr},38$ d'alcool. On a donc recueilli en tout $4^{gr},9$ d'alcool, c'est-à-dire à très peu près la quantité équivalente au poids du sucre employé.

Le résidu de cette fermentation, concentré de manière qu'il n'occupait plus qu'un faible volume, réduisait encore faiblement la liqueur de Fehling et donnait avec la phénylhydrazine un léger précipité, cristallin, mais trop peu abondant pour qu'on ait pu établir sa véritable nature.

Quant au pouvoir rotatoire du miel eucalypté, on l'a

trouvé égal à $-18°,6$ en moyenne, pour une solution à 24 pour 100. Cette valeur, un peu supérieure au pouvoir rotatoire du sucre interverti, semble indiquer que le dextrose domine légèrement sur le lévulose.

En résumé, le miel eucalypté est un mélange de dextrose et de lévulose, très voisin du sucre interverti ordinaire, auxquels s'ajoutent une petite quantité de produits aromatiques et une trace de matière gommeuse insoluble dans l'alcool.

SUR LA FIXATION DE L'AZOTE DANS LES OXYDATIONS LENTES;

PAR M. BERTHELOT.

En poursuivant mes expériences sur la fixation de l'azote par la terre et les végétaux, je me suis demandé si cette fixation ne pourrait pas avoir lieu à froid, pendant le cours de l'oxydation lente de certains principes immédiats, et spécialement de ceux qui donnent naissance à ces oxydes intermédiaires, doués de propriétés mixtes, à la fois oxydants et oxydables, qui fixent l'oxygène libre d'une manière transitoire, pour le transmettre ensuite, et d'une façon presque indéfinie, à d'autres corps susceptibles d'une oxydation définitive. Tels sont l'éther ordinaire, l'essence de térébenthine (1), divers carbures aromatiques (2), l'acide oléique, certains aldéhydes, etc., tous corps capables d'oxyder l'indigo, de blanchir les matières colorantes, etc.; en un mot, de produire ces

(1) Voir mon Mémoire : *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 426 et 445; 1860.

(2) Même Recueil, 5e série, t. XII, p. 154; 1867.

effets que Schœnbein, qui les avait découverts, attribuait à l'ozone.

I. En fait, si l'on examine un échantillon de vieil éther, conservé dans des flacons incomplètement remplis, pendant plusieurs mois ou plusieurs années, il est facile de constater, — le fait est bien connu, — que cet éther possède des propriétés oxydantes : à l'égard de l'iodure de potassium, par exemple. Si on l'agite avec de l'eau, cette eau se charge d'eau oxygénée, reconnaissable ensuite par l'action d'une trace d'acide chromique, qui développe la coloration bleue de l'acide perchromique, isolable lui-même par l'éther. Mais cette eau oxygénée ne préexiste pas dans l'éther anhydre; elle dérive, comme je l'ai prouvé, d'un autre principe, le peroxyde d'éthyle

$$C^{16}H^{20}O^{6} = 2C^{8}H^{10}O^{2} + O^{2},$$

composé que j'ai isolé, après l'avoir préparé par l'action directe et immédiate de l'ozone (1), et dont j'ai étudié les réactions. L'oxygène ordinaire l'engendre également, mais lentement.

II. Ce n'est pas le seul produit que l'on puisse dériver de l'éther oxydé sous l'influence de l'air et de la lumière. En effet, si l'on agite un tel éther avec une petite quantité d'eau de chaux, *absolument exempte de nitrates* (2), et

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVII, p. 229; 1882.

(2) On obtient cette eau en lavant un grand nombre de fois par décantation de la chaux éteinte, jusqu'au point suivant : 200cc de l'eau de chaux finale, étant évaporés à sec, au bain-marie (ce qui change la chaux libre en carbonate insoluble, par l'action des gaz de l'atmosphère), puis le résidu repris par un peu d'eau, et la liqueur évaporée de nouveau à sec; le dernier résidu ne fournit aucune trace de nitrate, sensible à la diphénylamine et au sel ferreux. Ce contrôle montre en même temps que, dans les conditions soigneusement réglées où j'opé-

si l'on évapore à sec cette eau avec précaution, le résidu, repris par quelques gouttes d'eau et évaporé de nouveau, fournit ensuite, lorsqu'on le met en contact avec précaution avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et mêlé à l'avance de sulfate ferreux en poudre, la coloration rosée, caractéristique de l'acide nitrique.

On obtient aussi avec ce dernier produit d'évaporation la coloration bleue de la diphénylamine; mais cette coloration n'est nullement spécifique, et son emploi est sujet à des erreurs, contre lesquelles les physiologistes ne sont peut-être pas suffisamment prémunis : car le bleu se produit avec un grand nombre de corps oxydants, et même avec l'eau oxygénée, quoique faiblement dans ce dernier cas. On obtient d'ailleurs la coloration bleue de la diphénylamine avec les eaux de lavage de l'éther oxydé, après évaporation au bain-marie; on l'obtient, dis-je, avec une telle intensité, qu'on ne saurait attribuer celle-ci uniquement aux traces d'acide nitrique, décelables dans la même matière par le sulfate ferreux. En raison de cette différence, il me paraît probable qu'il existe dans les eaux de lavage de l'éther oxydé un troisième principe oxydant, autre que l'eau oxygénée et l'acide nitrique; mais je ne possédais pas de données suffisantes pour m'y attacher davantage.

III. J'ai répété ces essais avec de l'éther neuf, bien lavé avec l'eau pure et l'eau de chaux, puis purifié et rectifié; bref, aussi pur que j'ai pu le préparer.

25^{cc} de cet éther ont été abandonnés dans un flacon d'un litre, avec 25^{cc} d'eau pure, du 17 juillet au 26 octobre 1888. Au bout de ce temps, on a séparé l'eau de

---

rais, il n'intervenait aucune trace de vapeur nitreuse, due à la combustion du gaz qui échauffait le bain-marie : cause d'erreur contre laquelle les expérimentateurs ne se sont pas toujours mis en garde.

l'éther, par décantation, au moyen d'un tube à robinet. Cette eau, additionnée d'un peu d'eau de chaux, a été placée dans une capsule, sous une petite cloche, au-dessous d'un vase renfermant 2^{cc} d'une liqueur titrée d'acide sulfurique (2^{gr},ode SO^3 au litre) : on se proposait d'y rechercher et d'y titrer l'ammoniaque.

Mais la proportion de cet alcali a été trouvée absolument nulle, à $\frac{1}{20}$ de milligramme près.

Dans la même eau, neutralisée ainsi par la chaux, on a cherché ensuite l'acide nitrique, en évaporant à sec au bain-marie la liqueur filtrée : on en a trouvé en effet une trace, telle qu'un dixième de milligramme : dose parfaitement sensible, le réactif ferreux accusant jusqu'à $\frac{1}{100}$ de milligramme.

Enfin on a fait passer les vapeurs de l'éther précédent, séparé de l'eau par décantation, à travers une colonne de chaux sodée, portée au rouge, afin d'y rechercher l'azote combiné; on a placé en outre quelques fragments de chaux sodée dans la petite cornue qui contenait l'éther, et au sein de laquelle se produisait sa vaporisation, les vapeurs étant dirigées ensuite à travers la chaux sodée incandescente. Après évaporation totale, on a donné un coup de feu, de façon à rougir le fond de la cornue et à détruire, en présence de la chaux sodée, toute matière fixe azotée qui aurait pu s'y trouver retenue. Les vapeurs, au sortir de la colonne de chaux sodée, traversaient un tube à boule, contenant de l'acide sulfurique titré et très étendu, suivant le procédé ordinaire.

En suivant cette marche, on a trouvé avec les 25^{cc} d'éther, 0^{mgr},06 d'ammoniaque, supposée produite sous l'influence de la chaux sodée : dose qui répond à peu près aux limites d'erreur du procédé; car ces limites ont été trouvées égales à 0^{gr},05, dans des essais comparatifs, faits à blanc.

IV. Ces expériences sur l'éther ont été reproduites encore une fois pendant le printemps de 1889 : toujours avec le même résultat positif en ce qui touche l'acide nitrique, constaté au moyen du sulfate ferreux.

V. Une autre expérience semblable, faite en 1888 avec 25^{cc} du même éther, conservé en présence de l'eau de chaux pendant trois mois, au lieu de l'être en présence de l'eau pure, a fourni également les mêmes résultats, c'est-à-dire une petite quantité d'acide nitrique.

VI. J'ai encore opéré d'une autre façon : j'ai pris 50^{cc} d'éther pur et j'y ai fait passer bulle à bulle, pendant une semaine, à la température ordinaire, 100 litres d'air, purifié lui-même avec le plus grand soin de toute vapeur acide ou alcaline. Au sortir de l'éther, le gaz froid traversait de l'eau de chaux absolument pure. J'ai obtenu une trace de nitrate dans celle-ci.

Ainsi l'éther, en s'oxydant lentement, détermine l'oxydation d'une trace de l'azote libre contenu dans l'air atmosphérique.

Le succès des expériences faites dans des flacons clos ne laisse aucun doute sur l'origine réelle de l'acide nitrique ainsi formé, quelle que faible qu'en soit la dose. Le phénomène est pareil soit à l'oxydation lente du phosphore, soit à l'action de l'effluve électrique sur l'air : lesquelles réactions fournissent l'une et l'autre et à la fois de l'ozone et un peu d'acide nitrique (ou nitreux) : circonstance méconnue à l'origine et qui avait donné lieu jadis à une erreur, en faisant supposer que l'ozone une fois formé pouvait oxyder ensuite l'azote libre en présence des alcalis. Or, d'après mes observations, l'ozone absolument exempt de vapeurs nitreuses n'oxyde pas l'azote (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 442; 1877).

Au contraire, l'oxydation de l'azote a lieu réellement,

en même temps que l'oxydation du phosphore, lorsque celui-ci produit de l'ozone. Elle a lieu en même temps que le changement de l'oxygène libre en azote, sous l'influence de l'effluve électrique. Enfin elle a lieu en même temps que l'oxydation de l'éther, lorsque celui-ci produit du peroxyde d'éthyle. Mais les doses d'acide nitrique ainsi formé sont extrêmement faibles.

J'ai cherché également si l'oxydation de l'essence de térébenthine (récemment rectifiée) détermine la fixation de l'azote sous forme de nitrates. Mais, dans ce cas, je n'ai pu arriver à une certitude, faute de pouvoir recourir aux réactions colorantes caractéristiques de l'acide nitrique. En effet, les produits solubles dans l'eau, que fournit l'oxydation de l'essence, développent au contact de l'acide sulfurique concentré une coloration jaune intense, qui masque tout. Tout ce que j'ai pu vérifier, c'est qu'il ne s'est pas formé d'ammoniaque libre dans l'oxydation spontanée de l'essence de térébenthine, d'après un essai semblable à celui que j'ai décrit plus haut pour l'éther (III). J'ai également recherché si elle retenait de l'azote combiné sous forme organique, en opérant comme avec l'éther (III). En fait, avec 25^{gr} d'essence, la dose de l'azote organique a été trouvée (par l'action de la chaux sodée au rouge) voisine de $0^{mgr},2$; c'est-à-dire que la fixation était douteuse, l'essence rectifiée récemment en fournissant à peu près autant.

Mêmes difficultés avec le mésitylène, avec l'essence d'amandes amères (1) et avec l'acide oléique; en tout cas, l'acide nitrique, s'il se forme dans l'oxydation de ces substances, ne surpasserait pas la dose observée avec l'éther.

(1) Celle-ci retient, à l'état normal, après purification méthodique, quelques dix-millièmes d'azote combiné. De même l'acide oléique.

A cette occasion, j'ai encore soumis à un nouvel examen l'oxydation lente du fer en présence de l'eau, pour vérifier s'il y a fixation de l'azote sous forme d'ammoniaque pendant cette oxydation : opinion tour à tour affirmée et réfutée par divers observateurs.

$2^{gr},70$ de fil de clavecin et 10^{cc} d'eau pure, ont été abandonnés dans un flacon de 2 litres, hermétiquement clos, de façon à se mettre à l'abri des gaz de l'atmosphère illimitée : du 19 mai au 9 juillet. Le liquide, traité par un alcali, en présence d'une solution titrée d'acide sulfurique étendu, a fourni ensuite : $AzH^3 = 0^{mgr},16$.

$4^{gr},05$ du même fil, abandonnés de même et simultanément dans un autre flacon clos, avec 50^{cc} d'eau et 1^{gr} de chlorure de sodium, condition où l'oxydation est plus active, ont fourni : $AzH^3 = 0^{mgr},6$.

Craignant que ces traces d'ammoniaque ne fussent dues à quelque impureté superficielle, j'ai changé l'eau et j'ai versé encore, dans le même flacon, sur ce qui restait du second échantillon de fer : 50^{cc} d'eau pure et 1^{gr} de chlorure de sodium. Cette fois j'ai obtenu : $AzH^3 = 0^{mgr},3$.

Ces doses sont trop minimes pour qu'il soit permis d'en conclure qu'il y a formation d'ammoniaque aux dépens de l'azote libre pendant l'oxydation du fer humide : le doute est d'autant plus permis que le fer renferme d'ordinaire des traces d'azote combiné, lesquelles ont pu fournir pour leur propre compte les traces d'ammoniaque signalées par les essais précédents.

SUR L'ORIGINE DU BRONZE ET SUR LE SCEPTRE DE PEPI Ier, ROI D'ÉGYPTE;

PAR M. BERTHELOT.

La question des origines du bronze a préoccupé bien des savants, et j'ai eu moi-même occasion d'y toucher, lors de mes études sur les métaux chaldéens (*Introduction à l'étude de la Chimie des anciens*, p. 225). Elle se rattache étroitement à celle des industries préhistoriques et des routes de commerce. On sait, en effet, que si le cuivre est fort répandu dans le monde, l'étain, autre élément du bronze, est rare et concentré dans des gîtes tout à fait spéciaux, fort éloignés et d'un accès difficile (1).

La mise en circulation de l'étain qui en provient n'a dû commencer qu'à une certaine époque de l'Histoire et à certain degré de la civilisation. Aussi beaucoup d'archéologues ont-ils admis que l'emploi du cuivre pur a dû précéder celui du bronze dans la fabrication des armes et des outils, et ils présentent à l'appui de leur opinion divers objets anciens, fabriqués avec du cuivre pur. Mais la principale difficulté dans ce genre d'études résulte de l'incertitude des lieux d'origine et des dates relatives. De là l'intérêt qui s'attache à l'examen d'objets bien définis et d'un caractère historique incontestable.

Telle est une figurine, trouvée à Tello, en Mésopotamie, par M. de Sarzec, et qu'il a rapportée au Musée du Louvre. Cette figurine porte le nom gravé de *Goudeah*,

(1) Voir mon Ouvrage, p. 226; celui de M. Meyer, *Gurina in Obergailthales* (*Karnthen*), p. 65; celui de M. Chantre, *Recherches anthropologiques dans le Caucase*, t. I, p. 81, et *Age du bronze*, t. II, p. 305; le livre de M. Bapst sur l'étain, etc.

personnage de la plus haute antiquité historique, et que M. Oppert fait remonter vers quatre mille ans avant notre ère. Or j'ai trouvé par l'analyse qu'elle est constituée par du cuivre pur (1). L'analyse a porté sur le noyau métallique pur, sur son enveloppe de protoxyde de cuivre et sur sa patine, renfermant de l'atakamite et diverses autres substances. Aucun métal proprement dit, autre que le cuivre, n'a pu être dosé en proportion notable.

J'ai désiré étendre cette recherche aux objets provenant de la vieille Égypte, et j'ai prié M. Maspero de m'indiquer quels étaient les objets de ce genre les plus anciens, de date authentique à son avis; car beaucoup des objets existant dans les musées n'offrent pas de date absolument sûre, cette date résultant d'appréciations dont la démonstration n'a pas toujours été donnée, et le goût de l'archaïsme, qui a régné à certaines époques, ayant pu donner lieu à des imitations de date très postérieure à celle de la première apparition des objets d'art d'une forme déterminée. M. Maspero a bien voulu me signaler en particulier le sceptre de Pepi Ier, roi de la VIe dynastie, appartenant à l'ancien Empire, et remontant vers 3500 à 4000 ans avant notre ère. Cet objet est conservé dans les collections du British Museum, à Londres. C'est un petit cylindre de métal, creux, long d'une douzaine de centimètres et ayant probablement été emmanché autrefois sur un bâton de commandement. Il est couvert d'hiéroglyphes, et les égyptologues sont d'accord sur sa date et sur son origine, d'après ce qui m'a été affirmé par les hommes les plus compétents. M. de Longpérier (2) l'a cité comme un objet de bronze; affirmation erronée, comme on va le voir, aucune analyse n'en ayant été faite jusqu'ici.

---

(1) *Introduction à l'étude de la Chimie des anciens*, p. 225.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Inscriptions pour* 1875, p. 345.

J'ai eu quelque peine à me procurer un échantillon d'un objet aussi rare et aussi précieux. Cependant l'ambassadeur français à Londres, notre Confrère M. Waddington, qui a bien voulu me prêter son concours avec une extrême obligeance, a réussi à obtenir cette faveur du Directeur du Musée Britannique. On a détaché de l'intérieur du cylindre quelques parcelles de métal, en prenant soin d'obtenir non seulement les enduits superficiels plus ou moins oxydés, formés sous l'influence du temps, mais aussi de la limaille fraîche provenant du noyau métallique proprement dit. A l'aide de ces fragments, j'ai pu exécuter mes analyses. C'est un acte de libéralité scientifique dont je dois remercier à la fois le Directeur du British Museum et M. Waddington.

Le poids de ces parcelles réunies s'élevait à $0^{gr},0248$; elles consistaient surtout en un métal rougeâtre, en partie oxydé et associé avec quelques poussières étrangères. L'analyse qualitative et quantitative a pu être exécutée, à $0^{gr},0001$ près. Elle a indiqué du cuivre pur, exempt d'étain et de zinc, renfermant une trace douteuse de plomb.

Cette analyse prouve que le sceptre de Pepi Ier était constitué par du cuivre pur, tel qu'on pouvait l'extraire, à cette époque, des mines du Sinaï; mines exploitées par les Égyptiens dès la troisième dynastie, depuis perdues, puis reconquises par Pepi Ier. Les indications publiées dans l'Ouvrage de Wilkinson (*The customs and manners*, etc., t. II, p. 229-232) montrent que le bronze à base d'étain existait de bonne heure en Égypte (1) sans pourtant en préciser la date; il a dû être employé, dès qu'il a été connu, à la fabrication des objets usuels. Si cet alliage, plus précieux et plus stable que le cuivre

(1) Voir aussi *Histoire de l'Art dans l'Antiquité*, t. I, *Égypte*, par G. Perrot et Ch. Chipiez, p. 650 et 829.

rouge, n'existe pas dans le sceptre de Pepi Ier, on est autorisé à admettre, par une induction vraisemblable, que le bronze n'était pas encore en usage à cette époque reculée. Cette opinion concorde avec les résultats de l'analyse de la statuette de Goudeah; et il paraît dès lors probable que l'introduction du bronze dans le monde ne remonterait pas au delà de cinquante à soixante siècles. Auparavant, l'âge du cuivre pur aurait régné dans le vieux continent, comme il a existé en Amérique, où la fabrication des métaux semble avoir traversé des phases parallèles.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XVII (6e SÉRIE).

Pages.

Note sur la vitesse d'attaque du marbre et du spath d'Islande par quelques acides; par M. G. CESARO..... 5

Relation entre la vitesse d'attaque du spath par les acides et l'élasticité optique estimée suivant la direction normale au plan d'attaque; par M. G. CESARO..... 37

Nouvelle méthode pour la mesure de la conductibilité électrique des sels fondus; par MM. E. BOUTY et L. POINCARÉ. 52

Énergie et vision; par M. S.-P. LANGLEY..... 62

Sur l'acide carbonylferrocyanhydrique et quelques carbonylferrocyanures; par M. J.-A. MULLER..... 93

Sur la séparation du cobalt et du nickel par la méthode des nitrites; par M. H. BAUBIGNY..... 103

Sur deux principes cristallisés extraits du bois de santal rouge, l'homoptérocarpine et la ptérocarpine; par MM. P. CAZENEUVE et L. HUGOUNENQ..... 113

Étude sur les couches électriques doubles; par M. KROUCHKOLL..... 129

Variation du coefficient de frottement produite par la polarisation voltaïque; par M. KROUCHKOLL..... 182

Sur une nouvelle classe de composés organiques à réaction acide. — II. Acétylcyanacétates d'éthyle et de méthyle; par MM. ALB. HALLER et ALF. HELD..... 203

Sur quelques phosphates et quelques silicates de thorine et sur les composés correspondants de la zircone; par MM. TROOST et OUVRARD..... 227

Étude de l'amalgame d'aluminium; son emploi en Thermochimie; par MM. J.-B. BAILLE et C. FÉRY..... 246

Pages.

Recherches sur quelques combinaisons du rhodium; par M. É. LEIDIÉ..... 257

Le spectre invisible du Soleil et de la Lune; par M. S.-P. LANGLEY..... 314

Sur la solubilité des sels en présence des acides, des bases et des sels; par M. ENGEL..... 338

Recherches sur le pouvoir inducteur spécifique et la conductibilité des corps cristallisés; par M. JACQUES CURIE.. 385

Recherches sur la série thionique; par M. BERTHELOT..... 435

Chaleur de formation des acides thioniques (premier Mémoire); par M. BERTHELOT..... 436

Constitution des composés thioniques. Action des alcalis (deuxième Mémoire); par M. BERTHELOT..... 471

Série thionique. Action des acides sur les hyposulfites (troisième Mémoire); par M. BERTHELOT..... 480

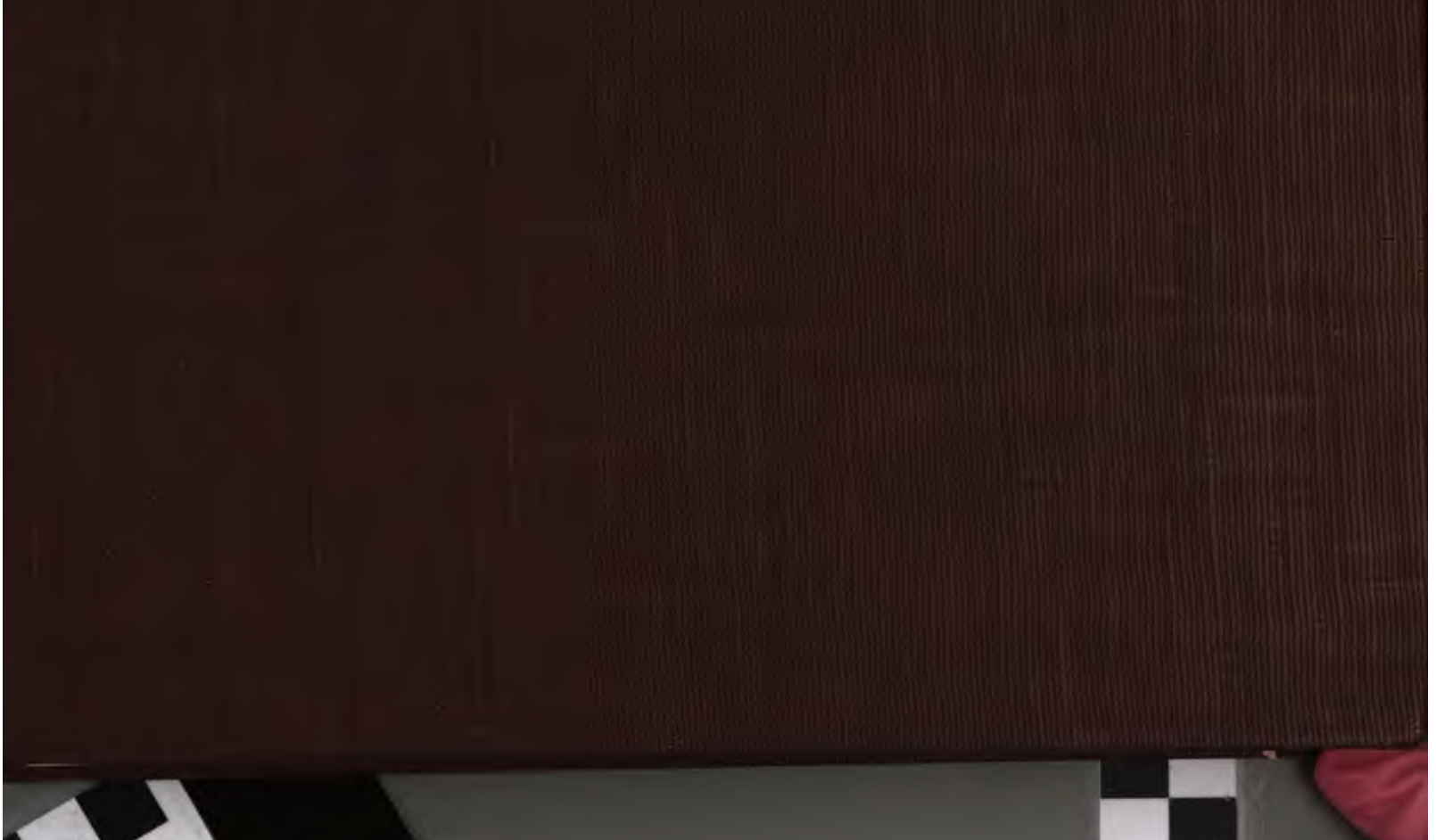
Sur la composition du miel eucalypté; par M. MAQUENNE.. 495

Sur la fixation de l'azote dans les oxydations lentes; par M. BERTHELOT..... 500

Sur l'origine du bronze et sur le spectre de Pepi Ier, roi d'Égypte; par M. BERTHELOT..... 507

Table des matières du tome XVII (6e série)..... 511

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XVII (6e SÉRIE).

14777 — Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et Fils, quai des Grands-Augustins, 55.

OCT 2 2 1940